

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكيمياء



مذكرة مقدمة ضمن استكمال متطلبات نيل شهادة ماستر أكاديمي

في الكيمياء

التخصص: كيمياء تحليلية

من إعداد:

بساسي لطيفة

سالمة مسعودة

بعنوان

الدراسة الحركية لتفاعلات الكيمائية وتطبيقاتها

على تآكل الالمنيوم

نوقشت يوم: 2022/06/01..... أمام لجنة المناقشة:

رئيسا	MCA جامعة قاصدي مرباح ورقلة	محمد الأخضر بلفار
مناقشا	MCA جامعة قاصدي مرباح ورقلة	زروقي حياة
مقررا	MCA جامعة قاصدي مرباح ورقلة	عبد القادر بن منين

السنة الجامعية : 2021 / 2022

إهداء

قال تعالى: (قل إعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنون)

إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرك ولا يطيب النهار إلا بطاعتك ولا تطيب

اللحظات إلا بذكرك ولا تطيب الآخرة إلا بعفوك ولا تطيب الجنة إلا

برؤيتك.....الله ﷻ

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة ونصح الأمة إلى نبي الرحمة ونور العالمين سيدنا

مُحَمَّد صل الله عليه وسلم

إلى روح أبي الطاهرة رحمة الله عليه

أهدي ثمرة جهدي هذا إلى إعز وأغلى إنسانة في حياتي ،التي أنارت دري

بنصائحها، وكانت بحرا صافيا يجري بفيض الحب، والبسمة إلى من زينت حياتي بضياء

البدر ،وشموع الفرح، إلى من منحني القوة والعزيمة، لمواصلة الدرب، وكانت سببا في

مواصلة دراستي إلى من علمتني الصبر والاجتهاد، إلى الغالية على قلبي

أمي.....

إلى إخواني وأخواتي إلى زميلاتي وزملائي إلى الذين حملوا أقدس رسالة في الحياة إلى

الذين مهدوا لنا طريق العلم والمعرفة.....أساتذتنا الأفاضل

إلى نعمة الصديقة.....مسعودة سامي

لطيفة

إهداء

إلى من جعل الله الجنة تحت أقدامهن

أمي الغالية

أطال الله في عمرها إلى أبي العزيز أدامه الله

إلى إخوتي الأعزاء الذين دعموني وشجعوني

أهدي شكري إلى كل الأحبة الذين ساعدوني من قريب أو من بعيد

في إعداد هذه المذكرة

إلى كل أساتذة جامعة قاصدي مرباح ورقلة

إلى جميع العاملين بكلية علوم المادة والرياضيات

إلى كل من ساعدني في إنجاز هذا العمل

وشكرا

سالمي مسعودة

شكر و عرفان

بداية الشكر والحمد لله عز وجل الذي أعاننا وشد من عزمنا لإكمال هذا البحث، ونشكره راعين، الذي وهبنا الصبر والمطابولة والتحدي لنجعل من هذا المشروع علما ينتفع به الغير.

نتقدم بأجمل عبارات الشكر والامتنان من قلوب فائضة بالاحترام والتقدير له، ونقدم أزكى تحياتنا وأجملها وأثناها نرسلها لك بكل الود والإخلاص

شكرين لك كل ما قدمته وما نصحت لنا به في إشرافك على هذا البحث، فلك منا كل الشكر والامتنان

الدكتور الفاضل / عبد القادر بن منين "

كما نشكر كثيرا جميع الأساتذة والزملاء الذين قدموا لنا المساعدة مهما كانت طبيعتها، وإلى كل من قدم لنا تشجيعا مهما بلغت درجته.

كما نتوجه بخالص الشكر إلى كافة أساتذتنا الكرام بقسم الكيمياء تخصص كيمياء تحليلية بجامعة قاصدي مرباح-ورقلة .

ونتوجه بالشكر والامتنان وتقدير والاحترام لاستاذة المتواضعة " زروقي حياة " على النصائح والتوجيهات والدعم.

كما نتقدم بالشكر والتقدير إلى أعضاء اللجنة المناقشة لقبولهم مناقشة مذكرتنا.

وفي الأخير لا يسعنا إلا أن ندعو الله عز وجل أن يرزقنا الشداد والرشاد والعفاف والغنى وأن يجعلنا هداة مهتدين.

" شكرا لكم جزاهم كل الخير "

ملخص

تناول موضوع البحث دراسة حول تطبيقات تآكل الالمنيوم في وسط حامضي وقاعدي دراسة حركية بالجمع بين الخصائص تآكل معدن الالمنيوم من اشكال وانواع التآكل و طرق الحماية منه وكذا الدراسة الترموديناميكية له والكيمياء الحركية التي تهتم بدراسة تغير معدل المادة من استهلاك و انتاج بدلالة الزمن , والتي بدورها تتفرع الى كيمياء التفاعلات البسيطة وهي تفاعلات تحوي مرحلة واحدة واتجاه واحد و كيمياء التفاعلات المعقدة والمركبة التي تتضمن عدة مراحل وتمر اغلبها باتجاه معاكس اضافة الى اختلاف وتنوع المواد المتفاعلة ملحقا لذلك بعض العوامل المؤثر على سرعة التفاعل الكيميائي .

الكلمات المفتاحية: المنيوم, تآكل, حركية, تفاعلات .

Summary

The topic of the research dealt with the study of the applications of aluminum corrosion in an acidic and basic medium, in addition to a kinetic study by combining the characteristics of aluminum corrosion from forms and types of corrosion and methods of protection from it, as well as the thermodynamic study of it and kinetic chemistry that is concerned with studying the change of the rate of the substance from consumption and production in terms of time, which in turn It is branched into the chemistry of simple reactions, which are reactions that contain a phase One and one direction and the chemistry of complex reactions And the vehicle, which includes several stages, and most of them pass in the opposite direction In addition to the difference and diversity of the reactants in an appendix So there are some factors that affect the rate of a chemical reaction

Key words : aluminum; corrosion; kinetics; interactions.

الفهرس

I.....	إهداء
II.....	إهداء
III.....	شكر وعرهان
IV.....	ملخص
V.....	الفهرس
IX.....	قائمة الجداول
IX.....	قائمة الأشكال
XI.....	قائمة الرموز
1.....	مقدمة عامة:

الفصل الأول: الدراسة النظرية لتآكل الألمنيوم وطرق الحماية منه

5.....	1-I- تمهيد :
5.....	2-I- التآكل :
6.....	3-I- معدن الألمنيوم :
6.....	4-I- خواص الألمنيوم النقي :
6.....	1-4-I- الخواص الكيميائية والفيزيائية للألمنيوم :
6.....	5-I- العوامل المسببة للتآكل :
6.....	1-5-I- درجة الحرارة:
7.....	2-5-I- تأثير سرعة حركة الوسط:
7.....	3-5-I- تأثير ال PH :
7.....	4-5-I- المعالجة الميكانيكية والحرارية:
7.....	6-I- أشكال التآكل:
10.....	7-I- أنواع التآكل:
10.....	1-7-I- التآكل الكيميائي (الجاف):
10.....	2-7-I- التآكل البيولوجي (البكتيري) :

- 10.....3-7-I التآكل الكهرو كيميائي(الرطب) :
 10.....8-I الحماية من التآكل :
 10.....1-8-I تمهيد :
 10.....2-8-I الحماية باختيار المعدن أو السبيكة :
 11.....3-8-I الحماية بالتغطية :
 11.....4-8-I تغيير الوسط الأكال :
 11.....5-8-I التحكم في التآكل بالتصميم :
 11.....6-8-I الحماية الكهرو كيميائية :
 11.....1-6-8-I الحماية الكاثودية :
 12.....2-6-8-I الحماية الأنودية :
 12.....7-8-I الحماية باستعمال مثبطات التآكل :
 12.....1-7-8-I تعريف المثبط :
 12.....2-7-8-I تصنيف المثبطات :
 13.....1-2-7-8-I حسب وسط استعمالها :
 13.....2-2-7-8-I حسب تأثيرها على التفاعلات الكهروكيميائية الجزئية :
 14.....3-2-7-8-I حسب آلية التفاعل (التثبيط) :
 14.....4-2-7-8-I حسب طبيعتها :
 15.....9-I-الدراسة الترموديناميكية والحركية:
 15.....1-9-I- منحنى بوربي E-pH.....
 16.....2-9-I- تفسير أجزاء المنحنى :
 17.....3-9-I- التفاعلات الكهروكيميائية لتآكل الألمنيوم :
 18.....4-9-I- الدراسة الحركية للألمنيوم :
 18.....

الفصل الثاني: كيمياء حركية للتفاعلات البسيطة

- 23.....II- مفاهيم عامة للحركية الكيميائية :
 23.....1-II- تاريخ ظهور الحركية الكيميائية :
 24.....1-II- الحركية الكيميائية
 25.....3-II- سرعة التفاعل الكيميائي :
 25.....1-3-II- معدل سرعة التفاعل الكيميائي أو معدل التفاعل :
 27.....2-3-II- قانون سرعة التفاعل :
 27.....

28.....	3-3-II رتبة التفاعل:
28.....	4-II معادلة الحركة للتفاعلات البسيطة:
28.....	1-4-II-1 حركية تفاعلات ذات الرتبة $0=n$
30.....	1-4-II-1 حركية تفاعلات ذات الرتبة $n=1$
32.....	3-4-II-3 حركية تفاعلات ذات الرتبة $n=2$
38.....	4-4-II-4 حركية تفاعلات ذات الرتبة $n=3$
43.....	5-4-II-5 تفاعلات ذات الرتبة $n=n$ (الحالة العامة)
44.....	5-II-5 العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل :
44.....	1-5-II-1 طبيعة و نوعية المواد المتفاعلة:
45.....	2-5-II-2 التركيز :
45.....	3-5-II-3 تأثير درجة الحرارة :
46.....	4-5-II-4 تأثير المحفزات:
46.....	5-5-II-5 مساحة سطح المادة المعرضة للتفاعل :
47.....	6-II-1 طرق التجريبية لتعيين سرعة التفاعل :
47.....	6-II-1-1 طرق أخذ العينات: Sampling methods
47.....	6-II-1-1-1 أخذ العينات من المزيج التفاعل :
47.....	6-II-1-1-1 طريقة الأنابيب الملحومة (Sealed tube method) :
48.....	6-II-2-2 طرائق القياسات المستمرة: (Continuous methods)
48.....	6-II-2-1-1 قياس الناقلية الكهربائية: (conductometry)
49.....	6-II-2-2-2 الطريقة الاستقطابية: (Polarimetry)
49.....	6-II-2-3-2 قياس الضغط :
50.....	6-II-2-4-2 الطرق الطيفية (Spectrophotometry) :
50.....	6-II-2-5-2 الطريقة الكمونية (Potentiometry) :
51.....	7-II-7 طرق تعيين رتبة التفاعل :
51.....	7-II-1-7 طريقة العزل لأستوالد ostwald's isolation method :
51.....	7-II-2-7 طريقة التكامل Method of integration :
54.....	7-II-3-7 الطريقة التفاضل Differential method:
54.....	7-II-4-7 طريقة المحاولة Method of Trial :
55.....	7-II-5-7 الطريقة نصف العمر Hahf-life method :

الفصل الثالث: الكيمياء الحركية للتفاعلات المركبة والمعقدة

- 59III- الكيمياء الحركية للتفاعلات المركبة :
59III-1 التفاعلات المركبة :
59III-1-1 التفاعلات المتوازية :
61III-1-1-1 التفاعلات المتوازية التوأمية :
61III-1-1-1-1 التفاعل المتوازي التوأمي بخطوات من المرتبة الأولى :
64III-1-1-1-2 التفاعل المتوازي التوأمي من الرتبة الثانية :
66III-1-1-2 التفاعلات المتوازية المتنافسة :
69III-2-1 التفاعلات المتتالية :
71III-1-3- التفاعلات العكوسة
72III-1-3-1-1 تفاعل عكوسي من الرتبة الأولى
74III-1-3-2-1 تفاعل مباشر من الرتبة 1 وعكسي من الرتبة
76III-1-3-3-1 تفاعل مباشر من الرتبة 2 وعكسي من الرتبة
78III-1-3-4-1 تفاعل عكوسي من الرتبة الثانية
80III-4-1-1- المحفزات :
80III-2-2-1-1 حركية التفاعلات المعقدة
82III-1-2-1 التفاعلات السلسلية
86III-2-2-2 التفاعلات المرحلية

الفصل الرابع: الدراسة التطبيقية للتفاعلات الكيميائية على تآكل الألمنيوم

- 94IV-1-1 تطبيق الأول:
97IV-2-1 تطبيق الثاني :
100الخلاصة:

قائمة الجداول

الفصل الأول

الجدول رقم I- 1: مختلف أشكال التآكل.....8

الفصل الثاني

الجدول رقم II- 1: معادلات المعدل التفاضلي ومعادلات المعدل المتكامل المقابلة وثوابت المعدل للتفاعلات المتنوعة.....52

الفصل الثالث

الجدول رقم III- 1: الشكل التكاملي للعلاقة (38).....68

الفصل الرابع

الجدول رقم IV- 1: متغيرات الحركية (التركيز، الزمن، ثابت السرعة).....95

الجدول رقم IV- 2: متغيرات (التركيز، الزمن، ثابت السرعة).....97

قائمة الاشكال

الفصل الأول

الشكل رقم I-1: يوضح منحنى بوربي للألمنيوم في وسط مائي عند 25°C 16

الفصل الثاني

- الشكل رقم II-1: حركية الجزيئات 24
- الشكل رقم II-2: منحنى معدل سرعة بدلالة الزمن..... 26
- الشكل رقم II-3: منحنى تغير تركيز المتفاعلات والنواتج بدلالة الزمن 26
- الشكل رقم II-4: علاقة ايجاد وحدة ثابت سرعة التفاعل لتفاعل احادي الرتبة 27
- الشكل رقم II-5: منحنى حركية تفاعلات بدلالة الزمن 30
- الشكل رقم II-6: منحنى تغير تركيز تفاعلات الرتبة 1 32
- الشكل رقم II-7: منحنى آخر لمنحنى حركية تفاعلات الرتبة 1 32
- الشكل رقم II-8: منحنى تفاعلات الرتبة 2 في حالة تساوي التراكيز 35
- الشكل رقم II-9: شكل آخر لمنحنيات الرتبة 2 في حالة تساوي التراكيز 35
- الشكل رقم II-10: التعبير عن المعادلتين (I) و (II) ببيانيا 38
- الشكل رقم II-11: منحنى تفاعلات الرتبة 3 في حالة تساوي التراكيز 40
- الشكل رقم II-12: منحنى ثابت سرعة مقابل درجة الحرارة لتفاعل تفكك من الدرجة الأولى 45

الفصل الثالث

- الشكل رقم III-1: تغيرات تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة لتفاعل متوازي من الرتبة الاولى عندما $K_1=K_2$ (الخط المتصل) و $K_1=2K_2$ (الخط المنقط)..... 62
- الشكل رقم III-2: يمثل تغيرات تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة لتفاعل متوازي ثلاثي الخطوة : 64
- الشكل رقم III-3: تغير تراكيز (A)، (B)، (C) مع تغير الزمن 71
- الشكل رقم III-4: سرعات التفاعل لنظام الاتزان بدلالة الزمن 72
- الشكل رقم III-5: منحنى التفاعل العكسي من الرتبة 1 73
- الشكل رقم III-6: تفاعل حمض الهيدروكليك 82

الفصل الرابع

الشكل رقم IV-1: منحنى متغيرات التركيز بدلالة الزمن 95



قائمة الرموز

الرمز	الدلالة
A	معامل التردد
C_0	الناقلية في اللحظة $t=0$
C_t	الناقلية في اللحظة t
C_∞	الناقلية في نهاية التفاعل
E_a	الطاقة التنشيطية للجزيئات المتفاعلة
$e^{-E_a/RT}$	الكسر من التصادمات الفعالة
K	ثابت سرعة التفاعل
K	ثابت التوازن الترموديناميكي
M	كمية الحمض
N	درجة التفاعل
R	ثابت الغازات المثالية .
T	درجة الحرارة
$t_{1/2}$	زمن نصف التفاعل
P_∞	الضغط في نهاية التفاعل
P_0	الضغط في اللحظة $t=0$
P_t	الضغط في اللحظة t
α_t	زاوية الدوران في اللحظة t
α_0	زاوية الدوران في اللحظة 0
α_∞	زاوية الدوران عند تمام التفاعل
β	رتبة المتفاعل B
α	رتبة المتفاعل A
$\alpha + \beta$	الرتبة الكلية للتفاعل

مقدمة عامة:

تعد الحركية الكيميائية جزءاً أساسياً في العلوم الكيميائية إذ تهتم في الدراسة سرعات التفاعلات الكيميائية والعوامل المؤثرة فيها والطاقة اللازمة لحدوثها، بالإضافة إلى آليات هذه التفاعلات، كما تقدم الأسس النظرية لنظريات الحركية الكيميائية عند اقتراب الأنواع. تقدم هذه الدراسات معلومات مهمة لاستيعاب العمليات الكيميائية المختلفة، من العمليات البسيطة والعمليات الكيميائية الحيوية إلى العمليات الصناعية، وذلك لأنها توضح التغيرات التي تحدث نتيجة التأثيرات المتبادلة بين الأنواع المتفاعلة، وهذه بدورها تكون أساسية في وضع الشروط المثلى لحدوث التفاعلات الكيميائية [1]

السبب الأساسي لتآكل المعادن يعود إلى منشأ هذه المعادن أو أصولها، معظم المعادن وخاصة المعادن غير الثمينة لا تتواجد في الطبيعة كمعدن نقي ولكن على شكل مركبات كيميائية مثل الأكسيد والكربونات والكبريتات والتي تسمى عادة بالخامات، لدى استخلاص هذه المعادن النقية من هذه الخامات لا بد من بذل مقدار من الطاقة، وبذلك فإن المعدن النقي يكون مجبراً على التواجد في حالة تختلف عن الحالة التي كان عليها في الطبيعة، لذا فإنه ينزح إلى ترك هذه الحالة الجديدة والمفرضة عليه و العودة إلى الأصل أي إلى الخام، هذه العملية تسمى بالتآكل. [2]

يمثل التآكل وحدة من المشاكل الرئيسية التي تواجه الصناعة، سواء من حيث حجم الأضرار التي يسببها نتيجة تلف الأجزاء المعدنية وفشلها وما ينجم عنه من توقفات وتكاليف إصلاح وصيانة، أو من حيث حجم التكاليف المصروفة على الوقاية من التآكل والحد منه بأساليب ووسائل متنوعة، مثل تغيير التصميم أو استعمال معادن وسبائك عالية التكاليف أو الطلاء بمواد عضوية ولا عضوية مختلفة أو استخدام أسلوب الحماية الانودية أو الكاثودية. وبشكل عام يمكن تعريف التآكل بأنه الانحلال التدريجي للمعدن بسبب تفاعله مع الوسط الذي يتعرض له [3]. ومن غير الممكن تفادي التآكل أو إلغاؤه بشكل تام إلا أنه يمكن السيطرة عليه أو تقليله إلى مستوى بحيث يمكن إهماله [4]

الألمنيوم معدن فضي اللون ويمتاز بالعديد من الخواص المهمة مما جعله يغزو مجالات الاستخدام في التطبيقات الصناعية ومن هذه الخواص خفة الوزن والتوصيلية الجيدة للحرارة والكهربائية وسهولة التصنيع بمختلف طرائق التشكيل (Forming methods) والمقاومة الجيدة للتآكل والمظهر الخارجي الملائم والقابل للتلوين بطرائق التصعيد (Anodizing) ويعتبر المعدن الأكثر شيوعاً بعد الحديد وسبائكه [5][6]. وان الألمنيوم يقاوم التآكل في العديد من البيئات المختلفة بسبب تكوينه طبقة أكسيدية واقية تغطي سطحه وهي طبقة خاملة كيميائياً وغير موصلة كهربائياً، علاوة على تماسكها والتصاقها الشديد فوق السطح واستمراريتها [7].

إن سلوك التآكل الملاحظ للألمنيوم يكون حساساً للكميات الصغيرة من الشوائب أو العناصر السبائكية الموجودة في المعدن والتي تميل بإستثناء المغنيسيوم إلى تكوين قطبا سالبا نسبة إلى الألمنيوم. لذا فإن الألمنيوم عالي النقاوة يكون أكثر مقاومة للتآكل من سبائكه وان الألمنيوم يتآكل بسرعة أكبر في كل من الحوامض والقلويات مقارنة مع الماء المقطر ويعتمد معدل التآكل في الحوامض على طبيعة الأيونات السالبة، بينما يزداد في القلويات بصورة كبيرة مع زيادة الدالة الحامضية (pH) [8].

ومن هنا نطرح الاشكال كيف تتم دراسة حركية للتفاعلات الكيميائية وتطبيقاتها على تآكل الألمنيوم؟

ويشمل هذا البحث على أربعة فصول تمهد له وهي كالتالي:

- الفصل الأول: ويتناول الدراسة النظرية للتآكل الالمنيوم وطرق الحماية منه.
- الفصل الثاني: كيمياء الحركية للتفاعلات البسيطة.
- الفصل الثالث: كيمياء الحركية للتفاعلات المركبة والمعقدة.
- الفصل الرابع: الدراسة التطبيقية للتفاعلات الكيميائية على تآكل الألمنيوم.

مراجع المقدمة :

- [1] الدكتور محمد نصوح عليا ,حركية التفاعلات الكيميائية ,كلية العلوم جامعة حلب ص (9) (1433هـ-2012م) .
- [2] عباسي نعيمة , بن سليمان خضرة "دراسة الفاعلية التثبيطية للأملاح المرافقة 1 . 2 - ثنائي ثيول ثيون على تآكل الألمنيوم في وسط حمضي 1M HCl مذكرة ماستر جامعة ورقلة ،2015.
- [3]Fontana, M.G. and Green, N. D., "Corrosion Engineering", 2nd edition. McGraw-Hill (1978).
- [4]West, J.M. "Basic Corrosion and Oxidation", John-Wiley and sons, (1980).
- [5]George S. Brady et al, "Materials Handbook", 7th edition, King sport press, MC. Graw Hill, New York, pp. (35-37), (1977).
- [6]Alen, Evertt, "Materials", Bt Bats ford limited London (1978), p. 216.
- [7]Uhlig, H. H., "Corrosion and Corrosion Control", 2nd Ed., John-Wiley and sons, Inc., (1971).
- [8]Trethewey, K. R. and Chamberlain, J., "Corrosion for Science and Engineering", 2nd Ed., Longman, (1996).

الفصل الأول

الدراسة النظرية لتآكل

الألمنيوم وطرق الحماية منه

I-1- تمهيد :

يعتبر التآكل من الظواهر الطبيعية المسببة للخسائر الاقتصادية غالباً، بسبب تشوه المعادن وفقدانها لشكلها وبالتالي خصائصها، سنتعرف في هذا الفصل عن بعض المفاهيم البسيطة للتآكل .

I-2- التآكل :

هو عبارة عن عملية اتلاف للمعدن بسبب التفاعل الكيميائي أو الكترولوكيميائي في وسط مائي أو غازي [1]، يمكن القول أيضاً أن التآكل هو تفاعل غير عكوس للسطح الفاصل بين المعدن والوسط المحيط به [2].

ويعرف أيضاً بأنه ظاهرة طبيعية يتعرض لها أي المعدن في ظروف معينة للرجوع إلى الحالة

الأصلية أي حالة التوازن، وهذه الظاهرة تعتمد كلياً على الخواص الميكانيكية له ولا تقتصر هذه الظاهرة على المعادن فقط فحتى الزجاج يتأثر بفعل البكتيريا، والاسمنت يتفكك ويتبخر [3].



إن الأضرار التي يسببها التآكل عديدة وتمثل الخسائر الناتجة عن التآكل جزء لا يستهان به من الناتج القومي للدول الصناعية إذ يسبب التآكل خسائر جسيمة في الاقتصاد العالمي تقدر بالمليارات سنوياً [4] ومن هذه الأضرار :

- **تغير الأبعاد وفقدان الخواص الميكانيكية :** يؤدي استخدام المعدن في الأوساط المساعدة على التآكل إلى انخفاض قيم العديد من الخصائص الميكانيكية وخصوصاً مقاومة المعدن وبالتالي تغير أبعاده [5].
- **المظهر:** يتأثر مظهر المعدن بدرجة كبيرة عند إصابته بالتآكل فيظهر المعدن دائماً بمظهر سيء [5].
- **الأضرار الاقتصادية بسبب الإجراءات الوقائية :**
- إن الأضرار الاقتصادية والناتجة عن التآكل عديدة ومهمة حيث يسبب التآكل في كثير من الأحيان توقف المصانع عن العمل بشكل غير مبرمج وما يوافق ذلك من كلف اقتصادية إضافية غير متوقعة [5].
- **تلوث المنتجات:** تؤدي نواتج التآكل إلى تغيير الطبيعة الكيميائية للوسط، أي تلوثه وفي الغالب يكون ذلك غير مرغوب فيه، فالمتطلبات المحلية هي الحصول على منتج نقي
- ذو مواصفات محددة وخال من التلوث [5].
- **فقدان السلامة:** يؤدي التآكل في كثير من الأحيان إلى حصول كوارث إذا لم تتخذ الإجراءات الوقائية الكفيلة بإيقافه أو الحد منه [5].

I-3- معدن الألمنيوم :

ويطلق عليه اسم " المعدن النفيس" أو "المعدن السحري" كما يمكن استغراب كثير من الناس في يومنا من الأيام كان أعلى من الذهب والفضة والبلاطين لانه معدن قديم كما ان تطبيقاته واستخداماته في تزايد.

ويعد الألمنيوم من أكثر العناصر المعدنية توافرا في القشرة الأرضية، يأتي في المرتبة الثالثة بعد الأكسجين والسيليسيوم ونسبة 8.3%، ولا يوجد في الطبيعة بشكل منفرد نظرا لقدراته القوية على الارتباط بالأكسجين، لذلك يوجد الألمنيوم في الصخور والقشرة الأرضية على شكل أكاسيد وسيليكات، ويتم الحصول عليه بتنقيته من الخامات المعدنية.[6][7]

I-4- خواص الألمنيوم النقي :**I-4-1- الخواص الكيميائية والفيزيائية للألمنيوم :**

الألمنيوم النقي هو عبارة عن بنية بلورية مكعبة ذات أوجه ممركرة (CCF) تتميز بمايلي :[8][9]

- الكتلة الحجمية عند 25°C : 2698.7Kg/m^3
- نقطة الانصهار : 660°C
- معامل التمدد المتوسط بين 20°C و 300°C : $2.55 \cdot 10^{-5}\text{C}^{\circ}$
- السعة الحرارية الكتلية عند 25°C : $c = 950 \text{ J.Kg}^{-1} .\text{K}^{-1}$

I-4-2- بعض الخصائص الميكانيكية للألمنيوم النقي في درجة حرارة المخبر : [8][9]

- قياس المرونة E(MPa): 68000
- مقاومة الإنكسار (MPa): 80 إلى 100
- محدودية الإمتطاط (MPa) σ 0.2 : 30 إلى 40
- الإستطالة A(%) : 25 إلى 30

I-5-العوامل المسببة للتآكل :**I-5-1- درجة الحرارة :**

تؤثر درجة الحرارة بصورة ملحوظة في تفاعلات التآكل بحيث تزيد من سرعته ,كلما تزيد درجة الحرارة كلما تزيد سرعة تآكل المعدن وكذلك تقلل زيادة درجة الحرارة من ذوبانية الغازات في الوسط[10].

I-5-2- تأثير سرعة حركة الوسط:

يزيد معدل التآكل عندما يكون للحركة فعل ميكانيكي الذي يزيد من سرعة التآكل عند وجود جزيئات وذرات صلبة تؤثر على حالة سطح المعدن في التآكل الجوي أو زيادة حركة المحلول (مثل تآكل في وسط معرض للهواء الجوي يتوقف على انتشار O_2 و CO_2 الذائب في الوسط) [10] [11]

I-5-3- تأثير ال PH :

تتأثر سرعة التآكل بدرجة حموضة المحلول, وبعض التفاعلات لا تحدث الا بمعرفة ال PH وقد عرف ان تآكل المعادن يزيد عند انخفاض في قيمة درجة الحموضة [11] [12]. فأكسيد الألمنيوم يذوب في الوسط الحمضي كما يذوب في الأوساط القاعدية , يوجد اصناف مرجعة منحلّة في الماء والتي من اجلها كمون الاتزان لتفاعلات الإرجاع اكبر من كمون الاتزان لتفاعلات الأكسدة للمعدن وهذه الاصناف المرجعة يمكن ان تكون :

- بروتون : وبذلك نحصل على تآكل في وسط حامضي .
- الاكسجين المنحل : وفي هذه يسمى التآكل بالأوكسجين .
- بوجود بعض شوارد خاصة الكلور: وجود هذه العناصر تزيد من سرعة التخریب [14].


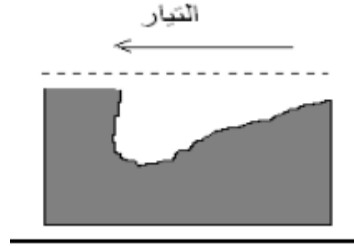
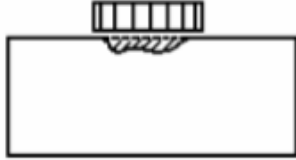
I-5-4- المعالجة الميكانيكية والحرارية:

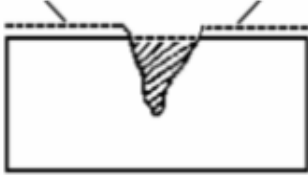
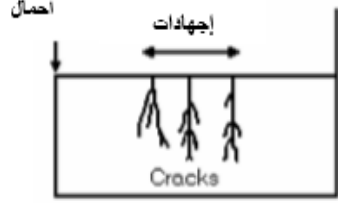

يكتسب المعدن من خلال هذه المعالجة خواص وصفات مثل القساوة (تسخين + تبريد) لزيادة صلابته ومثابته, لكن عند معالجته حراريا تحدث تفاعلات تغير من بنية المعدن فتؤدي الى تسريع التآكل (حدوث تشققات للمعدن [13] .

I-6- أشكال التآكل:

ان تأثير التآكل على سطح المعدن يتخذ اشكالا مختلفة يعتمد على طبيعة هذا التآكل وحالة الوسط والظروف التي تؤدي الى حدوثه وعلى هذا يمكن تمييز أشكال من التآكل ابرزها ما يلي [14][15]:

الجدول رقم I- 1:مختلف أشكال التآكل

شكل التآكل	صورة موضحة	تعريفه
التآكل العام	 التآكل العام	ويطلق عليه التآكل المنتظم , وهو النوع الاكثر شيوعا من الانواع الاخرى حيث يحدث تفاعل كيميائي أو الكتر وكيميائي على سطح المعدن كله بانتظام[16], الذي يوجد على تماس مع الوسط الاكسال وبشكل منتظم على كل نقطة منقاطه[17]، بحيث تكون سرعة تآكل سطح المعدن ثابتة في جميع نقاط السطح [3].
التآكل الغلفاني	 التآكل	يحدث هذا النوع من التآكل عند اتصال كهربائي لمعدنين مختلفين في الجهد بواسطة محللول الكتر وليتي يشكل احد المعدنين منطقة انود والآخر منطقة كاثود ,ويمكن معرفة ذلك بدراسة السلسلة الكهروكيميائية حيث ان القطب الذي يكون موجب هو الكاثود ويحدث عليه ترسب والآخر أي السالب هو الأنود ويظهر عليه التآكل [18].
التآكل بين الفجوات	 التآكل بين الفجوات	يحدث هذا التآكل بين الفجوات الصغيرة الموجودة بين معدنين ,حيث يكون تركيز الاكسجين في تلك الفجوات محدود (انود) بينما السطح الخارجي يكون (كاثود) به تركيز عال من الاكسجين مما يؤدي الى حدوث تآكل لتلك الفجوات (انود) . [18]

<p>هو عبارة عن هجوم موضعي سريع ينشأ عند تكوين تجويف دخل المعدن الغير معرض للتآكل، يؤدي الى حدوث ثقب عديدة نتيجة تعرض المعدن لأوساط شديدة للتآكل، كما يحدث التآكل بالنقر في المعادن التي تظهر فيها ظاهرة الخمول او التي تغطي بطبقة من الاكاسيد حيث يحدث بها خدش ينتج عنه مساحة أنودية وتكون المساحة الكاثودية كبيرة، ويكون تيار التآكل عال مما يؤدي لتآكل السطح [18].</p>	 <p>التآكل بالنقر</p>	<p>التآكل بالنقر</p>
<p>يطلق عليه ايضا تآكل الضغط، ويحصل في محيط مناسب بخطوات متسلسلة، حيث يبدأ تأثير الضغط على المعدن و التسبب في ضعف موضعي لطلاء اكسيد الحماية الذي يسمح بالتلامس بين المعدن والالكتروليت، مما يؤدي الى حدوث تقوس في المعدن ومن ثم ازدياد تكون الحفرة مع مرور الوقت [5][18]</p>	 <p>التشقق بالتآكل والإجهادات</p>	<p>تآكل الإجهاد</p>
<p>يحدث نتيجة وجود عيوب التركيب الدقيق للفلز في مناطق معينة، خاصة عند حدود الحبيبات حيث تكون هذه المناطق نشطة مقارنة ببقية المناطق، يحدث هذا النوع من التآكل غالبا عند مناطق وجود شوائب في الفلز او عند اضافة كمية ضئيلة من فلز آخر لتكوين سبيكة. [18]</p>		<p>التآكل بين حدود الحبيبات</p>

I-7- أنواع التآكل:

يندرج تحت هذا الاسم ثلاثة أنواع مختلفة من بينها:

I-7-1- التآكل الكيميائي (الجاف):

هو تفاعل كيميائي يحدث بين سطح المعدن وغاز أو سائل غير كهروليتي .على سبيل المثال : أكسدة الفولاذ العادي عند درجات حرارة عالية بواسطة أكسجين الهواء هو عبارة عن تآكل كيميائي.[14][19][21]

I-7-2- التآكل البيولوجي (البكتيري) :

هو هجوم بكتيري لمواد معدنية خاصة في الأنابيب والخزانات المدفونة. وذلك لأن التمثيل الغذائي لبعض البكتيريا ينتج حمض الكبريتيك وبالتالي تشكل وسط كهروليتي مؤكسد للمعدن مما يؤدي إلى تآكل كهر وكيميائي. لذا يمكن إدراج التآكل البكتيري ضمن التآكل الكهروكيميائي. [21] [22]

I-7-3- التآكل الكهرو كيميائي(الرطب) :

هو تفاعل كهر وكيميائي يحدث بين سطح المعدن ومحلول كهر وليتي، ووافق هذا التفاعل تشكيل خلية غلفاني، ويشكل هذا النوع 90% من حالات التآكل.[19][22]

I-8- الحماية من التآكل:**I-8-1- تمهيد:**

مع تطور التقنيات الصناعية ظهر وبشكل مستمر مشاكل جديد تخص التآكل يستوجب إيجاد أساليب حماية فعالة، وهذا نظرا لاختلاف أنواع وطبيعة التآكل الممكن حدوثها وأيضا الظروف التي تساعد على حدوث هذه الأنواع المختلفة، مما استدعى لاستخدام عدة أساليب للحماية من التآكل وفي مايلي نبرز أهمها:

I-8-2- الحماية باختيار المعدن أو السبيكة :

تمتاز المعادن النقية بصورة عامة بمقاومة أفضل ضد التآكل من المعادن الغير النقية، إلا أنها غالبية الثمن ولها خصائص ميكانيكية كالصلادة ومن أشهر المعادن النقية هي الألمنيوم والذهب، بلاتين والمعادن الثمينة الأخرى [17][23][25].

أما بالنسبة للسبائك المعدنية فإن السبائك المتجانسة والتي تتكون من طور واحد تكون أكثر مقاومة ضد التآكل من السبائك التي تتكون أكثر من طور واحد [2].

I-8-3- الحماية بالتغطية :

هي الطريقة الأكثر شيوعاً للتصدي لعملية تآكل المعادن، فبعد إعداد الأسطح يتم تغطيتها بطبقة تكون واقية ضد التآكل من معدن مقاوم أو مادة غير معدنية، ومن الأساليب المتبعة للتغطية نذكر. [17][23][25]

- التغطية بالغمر في المحاليل المعدنية .
- التغطية بالمعادن المنصهرة .
- -التغطية بترسيب معدن في الطور الغازي .
- -التغطية بطبقة من الطور المعدني الجامد .

I-8-4- تغيير الوسط الآكل :

هي عبارة عن عملية يتم فيها التغيير في الخصائص الوسط تحقق بشكل أفضل السيطرة على عملية التآكل، ومن أهم هذه الخصائص نذكر :

- التحكم في درجة الحرارة.
- سرعة الجريان .
- إزالة الأكسجين.
- العوامل المؤكسدة [2]

I-8-5- التحكم في التآكل بالتصميم :

هي عبارة عن طريقة يتم تصميم الخزانات والحاويات وأخذ بعين الاعتبار حالة تدفق الوسط وعدم تواجد منخفضات وشقوق وأركان مغلقة [26] .

I-8-6- الحماية الكهرو كيميائية :

من الممكن تحقيق الحماية الكهروكيميائية من التآكل إما بالحماية الكاثودية أو الأنودية وهي من أساليب الحماية ذات الأهمية الجيدة، إذ تستخدم بشكل أوسع في حماية المعادن ضد التآكل في التربة وفي الأوساط المائية وذلك بإزاحة جهد القطب في الاتجاه الموجب أو السالب [17][23][25] .

I-8-6-1- الحماية الكاثودية :

تستعمل الحماية الكاثودية للحد أو المنع التآكل داخل الوسط الإلكتروني، فتعمل هاته الطريقة على تحويل الأقطاب المهبطية إلى أقطاب مصعدية، فيعيد المعدن إلى منطقة المناعة ضد التآكل ويكون التآكل غير ممكن [25][23]

I-8-6-2- الحماية الأنودية :

يتم استعمال أنود مصنوع من معدن أكثر نشاطاً من المعدن المراد حمايته ؛ وذلك لمنع التآكل في الهياكل المعدنية المغمورة او المدفونة و يتم تآكل الأنود لذا يجب تبديله لمنع تآكل المعدن المراد حمايته [5].

I-8-7- الحماية باستعمال مثبتات التآكل :

من أجل حماية المنشأة الصناعية الاقتصادية من الأخطار التي يسببها التآكل و الحد من الخسائر الكبيرة فقد لجأ الباحثين لعدة طرق من بينها استخدام مركبات تسمى بالمثبتات تضاف للوسط الأكال لحماية المعدن خاصة في المحاليل المائية.

I-8-7-1- تعريف المثبط :

تعرف المثبتات بأنها عبارة عن مواد كيميائية تضاف إلى الوسط الهجومي الأكال بغرض تقليل أو إزالة التأثير التآكلي لهذا الوسط ، وهذا دون إحداث أي تغيير في خصائص المعدن أو الوسط و تتم هذه الإضافة بتركيز صغيرة من رتبة الـ ppm ، ويعبر عن فاعليته بمردود التثبيط والذي يعطى بالعلاقة التالية [3][23].

$$R=(V_0-V/V_0)*100(\%)$$

V_0 : سرعة التآكل في غياب المثبط.

V : السرعة في وجود المثبط.

I-8-7-2- تصنيف المثبتات :

تصنف المثبتات إلى مايلي :

- وسط استعمالها.
- تأثيرها على التفاعلات الكهروكيميائية الجزيئية.
- آلية التفاعل(التثبيط).
- طبيعتها.

I-8-7-2-1-حسب وسط استعمالها :

أ- مثبطات تعمل في الأوساط السائلة:

أ-1 الأوساط المائية:

هناك مثبطات تستعمل في الأوساط الحمضية وأخرى تستعمل في الأوساط المتعادلة.

أ-2 الأوساط العضوية :

تستخدم كميات معتبرة من المثبطات التآكل في زيوت تشحيم المحركات والوقود.

ب- مثبطات تعمل في الأوساط الغازية:

تستعمل لحماية الأجهزة الدقيقة والحساسة وكذلك القطع الإلكترونية أثناء نقلها أو تخزينها قصد حمايتها من التآكل الذي قد يسببه الهواء الجوي (الرطوبة).

I-8-7-2-2-حسب تأثيرها على التفاعلات الكهروكيميائية الجزئية :

يمكن تمييز ثلاثة أنواع من المثبطات:

أ- المثبطات المصعدية (الأنودية) :

هي عبارة عن مركبات تؤدي إلى تغطية المناطق المصعدية في المعدن وذلك باتحادها مع شوارد الحديد الثنائي Fe^{+2} لتشكيل رواسب تؤدي إلى غلق المناطق المتآكلة .

تؤدي المثبطات المصعدية إلى التقليل من شدة التيار الجزئي المصعدي وتزيح كمون التآكل إلى الاتجاه الموجب [24][17][27].

ب- المثبطات المهبطية (الكاثودية) :

هي المثبطات التي تعيق التفاعل الكاثودي وهي عبارة عن تلك المركبات الإلكترونية التي تميل لاكتساب الإلكترونات تؤدي إلى تغطية المساحات الكاثودية في المعدن بحيث تحدث لها عملية امتزاز على هاته المساحات، أما الجزء الهيدروكربوني يشكل الطبقة الواقية للمنطقة المهبطية، تؤدي هذه المثبطات إلى خفض شدة التيار الجزئي الكاثودي وإزاحة كمون التآكل إلى الاتجاه السالب [17][24][27].

ج- المثبطات المختلطة :

تعمل على تقليل من كثافة التيار للتفاعلين المصعدي والمهبطي معا مع تغيير خفيف في كمون التآكل

[27]

I-8-7-2-3- حسب آلية التفاعل (التثبيط) :

حسب آلية التفاعل نميز التثبيط بمايلي :

أ- بالامتزاز :

في هذا النوع تكون المثبطات عبارة عن مركبات عضوية تضاف إلى الوسط التآكلي، فيحدث لها امتزاز على سطح المعدن المعرض للتآكل فتمنعه من التفاعل مع الوسط المحيط به وهي تتميز بوجود مراكز فعالة، تشكل شريطا على مستوى سطح المعدن وهذا نتيجة امتزازها، وتستعمل هذه المثبطات الامتزاز عادة في الأوساط الحامضية، ويوجد لدينا نوعان من الامتزاز: [24][17][27].

- الامتزاز الكيميائي .
- الامتزاز الفيزيائي .

ب- بالترسيب:

في هذا النوع تتشكل رواسب تتوضع على سطح المعدن وهي عبارة عن رواسب لأملاح معدنية أو معقدات عضوية قليلة الذوبان في الوسط الأكال [17][27].

ج- بالخمولية :

ويتم فيها تشكيل رواسب خاملة كيميائيا تجاه الوسط الأكال نتيجة تفاعل المثبطات بالخمولية مع سطح المعدن وهذا ما يؤدي إلى خمولية المعدن نقصان في سرعة التآكل والمثبطات من النوع pH الوسط ومثال على ذلك النترات والكرومات [17][27].

هـ- بإزالة العنصر الأكال :

تفاعل المثبطات من هذا النوع مع العنصر المساعد على التآكل كيميائيا مما يؤدي لإزالته من الوسط وبذلك تناقص سرعة التآكل ، ومثال على ذلك المثبطات كبريتيد الصوديوم [27].

I-8-7-2-4- حسب طبيعتها :

وحسب طبيعتها نميز نوعان هما:

أ- المثبطات العضوية :

اغلب ماتكون عبارة عن سلاسل كربونية تظم مراكز الفعالة مثل: S،N،O تمتز على سطح المعدن مشكلة طبقة حماية له ضد التآكل وتعتمد فعالية هذا النوع من المثبطات على قوة امتزازها على سطح المعدن ، ونميز نوعين من هذه المثبطات العضوية ، حيث يختلف تأثيرها حسب نوع التآكل والمواقع الفعالة التي تضمها وهي: [29][23]

- أنيونية .
- كاتونية .

ب- المثبطات الغير عضوية :

هي في اساس عبارة عن مركبات من مصادر معدنية، عادة لا تحتوي على الكربون في بنائها ، و تكون عبارة عن أملاح بلورية مثل: كرومات الصوديوم فتنحلل في ماء مكونة الكاتيونات والأيونات، ويرجع هذا الأثر التثبيطي لهاته الأملاح إلى الأنيون السالب ومن الأمثلة على ذلك :أنيون السيليكات، وأنيون الموليبيدين.

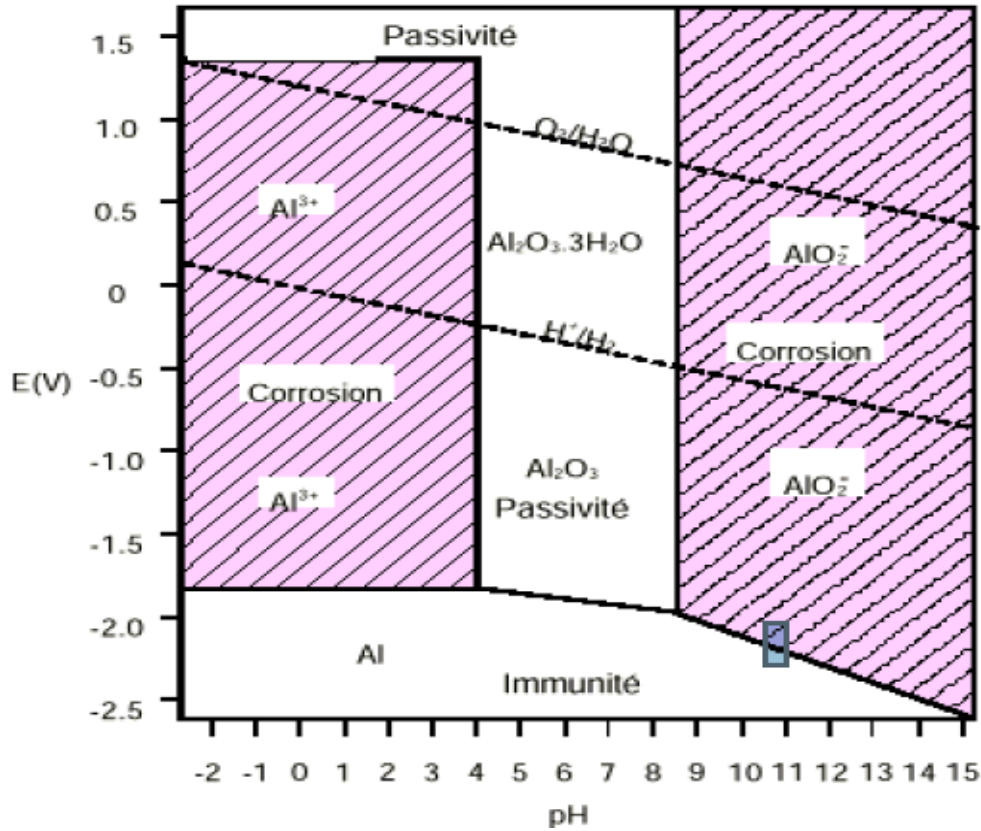
وبشكلا اوسع تستخدم هذه المثبطات، خاصة في الأوساط القاعدية، وأما في الأوساط الحامضية، فأغلبها استخداما هي تلك التي تحمل أيون اليود (I).

حيث أنها تمت دراسة الأثر التثبيطي لأيونات المغنيزيوم (Mg^{+2}) والليثيوم (Li^{+}) على الألمنيوم في الأوساط المتعادلة. وتكون غير مؤكسدة وهي الأحماض وأسس ضعيفة مثل فوسفات الصوديوم ($NaPO_3$) [17][29].

I-9-الدراسة الترموديناميكية والحركية:

I-9-1- منحني بوربي E-pH

يعتمد منحني بوربي على دراسة التفاعلات الكيميائية والكهروكيميائية التي يمكن أن تحدث بين المعدن والماء وكذلك تحديد مجالات الاستقرار لكل الأنواع الكيميائية وسرعة المتوقعة بدلالة pH التآكل.



الشكل رقم I-1: يوضح منحنى بوربي للألمنيوم في وسط مائي عند 25°C

I-9-2- تفسير أجزاء المنحنى :

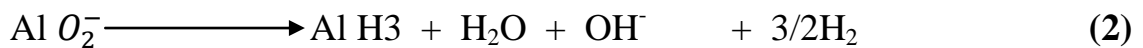
يتكون المنحنى من أربعة مجالات متناظرة منها ثلاث حالات مميزة هي [30]:

1- مجال التآكل : يعتمد على قيم pH الوسط إذا كانت ضعيفة أو قوية وكذلك تركيز H^+ أو OH^- على التوالي الذي يسمح بتبسيط التفاعلات الالكتروكيميائية التالية :

إذا كان $pH < 4$:



إذا كان $pH > 9$:



2- مجال الخمولية : يكون pH المعدن محصور بين 4 و 9 بحيث تتكون طبقة من الأكسد أو الهيدروكسيد غير قابلة للانحلال.

3- مجال المناعة: ويدعى بمجال استقرار الألمنيوم وتكون درجة التأكسد صفر وتوصيل المحلول المائي يكون غير ممكن أي لا يحدث أي تفاعل في هذه المنطقة (تركيز M^{+n} يكون $C < 10^{-6}$).

I-3-9- التفاعلات الكهروكيميائية لتآكل الألمنيوم :

التفاعلات الكهرو كيميائية للألمنيوم في وسط المائي تكون على مستوى الأنود وتفسر بالتفاعل التالي [31]:



فيما على مستوى الإلكترود هناك تفاعلين ممكنين، وبالفعل في الأوساط المائية التي يكون فيها pH حيادي مثل (الماء العذب، ماء البحر، رطوبة الجو) يثير تبادل البروتونات حسب التفاعل التالي :

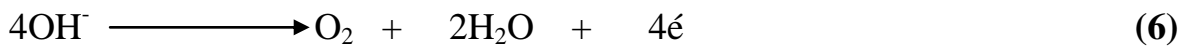


حيث ينتج أيونات H^+ من تفكك الإيزان للماء حسب التفاعل التالي :

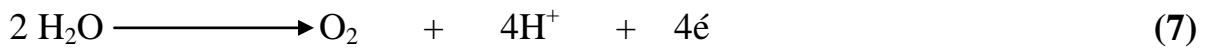


وتفاعل إرجاع الأكسجين :

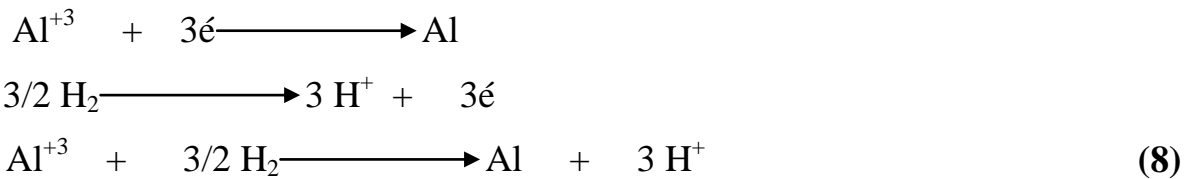
في وسط قلوي أو متعادل وفق المعادلة التالية :



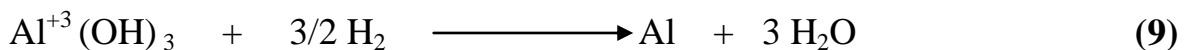
في وسط حمضي :



عموما التفاعل الالكتروكيميائي لتآكل الألمنيوم في وسط مائي يكون عبارة عن مجموع تفاعل الاكسدة والإرجاع حسب التفاعل التالي :



أو كذلك :



I-4-9- الدراسة الحركية للألمنيوم :

منحنى الاستقطاب في وسط المائي عبارة عن مجموع تفاعلين الكتروكيميائيين على مستوى الكاتود عبارة عن إرجاع ايون H^+ وفق التفاعل التالي :



على مستوى الانود يكون عبارة عن أكسدة الألمنيوم وفق التفاعل التالي :



مراجع بالعربية

- [1] أ. د. قحطان خلف محمد الخزرجي- عبد الجواد محمد أحمد الشريف "التآكل: أسبابه، أنواعه، طرق الحماية منه"، الطبعة الأولى دار دجلة، 2010.
- [2] د. قحطان خلف محمد الخزرجي، عبد الجواد محمد أحمد الشريف، "التآكل: أسبابه. 1988. أنواعه طرق الحماية منه"، جامعة بغداد. ص (54-21)
- [5] امين محمد مهدي، مقالة بعنوان /التآكل، 2019.2020، (ص1-5) جامعة الانبار .
- [7] رولا إلياس جرجور "دراسة تجريبية وتحليلية لتآكل الألمنيوم في الصناعات الغذائية " رسالة ماستر جامعة حلب ، 1437هـ-2016م ص(14) .
- [9] عباسي نعيمة , بن سليمان خضرة "دراسة الفاعلية التثبيطية للأملاح المرافقة 1 . 2- ثنائي ثيول ثيون على تآكل الألمنيوم في وسط حمضي 1M HCl مذكرة ماستر جامعة ورقلة، ص (2) ، 2015.
- [10] قروط مغنية ، بن صبرو مبروكة لمساهمة في الدراسة الكروماتوغرافية للمستخلصات المائية والعضوية لنبات من العائلة و(Asteraceae) وتطبيقاتها في التآكل المائي للفولاذ، جامعة ورقلة ، 2019، ص (45- 47) .
- [11] علاوي عبد الفتاح ،المساهمة في اصطناع بعض مشتقات 1.2 ثنائي الفولاذ الكربوني ،ماجستير ،جامعة ورقلة 2001.
- [12] محمد الشيخ ،دراسة تآكل الحديد وكيفية السيطرة عليه مجلة جامعة البحث المجلد 38، العدد 11 ، 2006 .
- [13] صياد عائشة ،تقدير الفعل المضاد للتآكل لمستخلص فينولي لنبات البطمة وثنائي ثيول حلقي ،مذكرة ماجستير جامعة ورقلة ، 2012.
- [14] عبد القادر بن منين ، étude de L'effect inhibitrice des extraits de plantes sur la corrosion de l'acier Cx52 اطروحة دكتوراه جامعة ورقلة ، (ص 18-29) ، 2018 م .
- [15] ابراهيم سالم ،هندسة التآكل والطرق الفنية في التصدي له ،دار الراتب الجامعية بيروت .
- [16] نموسة التجائي يحي ،دراسة فعالية بعض النباتات الصحراوية كمتبائط للتآكل في الاوساط المائية – مذكرة ماجستير جامعة ورقلة (قاصدي مباح) 2007ص 15-28، 31-35 .
- [17] ع.بكوشة ،((دراسة فاعلية التثبيط لبعض المركبات العضوية الكبريتية والأزوتية))مذكرة ماجستير ،جامعة ورقلة ،سبتمبر 2008م ،ص 37-42.
- [18] علم المواد " تآكل المعادن " ، تخصص ميكانيك الانتاج ،(ص 118-120) .
- [19] أ . نعمي كلثوم دراسة تأثير بعض المستخلصات النباتية على تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني في وسط حمضي ،(ص6-7) ، 2020.
- [20] كوديا سومية "دراسة الفاعلية التثبيطية لبعض المركبات الحلقية الكبريتية في وسط حمضي ،مذكرة ماجستير ، 2012.

- [21] د.دغموش مسعودة تحضير وتحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحها المرافقة لتطبيق فعاليتها التثبيطية في دراسة تآكل المعادن أطروحة دكتوراة ورقلة قاصدي مرباح، 2014، (ص 2-9)
- [22] غيلاني مريم دراسة فعالية نبات الشريك Fagoni Cretical ضد التآكل بطريقة انخفاض الكتلة والطريقة الكهروكيميائية، مذكرة ماستر، الوادي، جامعة الشهيد حمه لخضر، 2018 (ص 6-27) (ص 43-46).
- [23] أمعلول منال تقدير الفعالية التثبيطية للمستخلص المائي للنبات الصحراوي Moltikia Ciliata تجاه تآكل الفولاذ الكربوني XC70 في أوساط حمضية، 2017، (ص 8-15)
- [24] الدكتور أسالم منصور، (هندسة التآكل والطرق الفنية في التصدي له) ، دار الراتب الجامعية بيروت.
- [25] خ.مقدم (دراسة الأثر التثبيطي لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون المستبدلة في الوضعية 4 و 5 بمجموعة ألكيل) مذكرة ماجستر ،جامعة ورقلة ، 2000 ص 20-46.
- [26] جوردون م.باور ، الكيمياء الفيزيائية، الدار الدولية للنشر والتوزيع القاهرة ، 1982م ص 795، 798، 799.
- [27] س. شيحي، (دراسة الفعالية التثبيطية للمستخلص الفلافونيدي لنبات Euphorbia guyoniana على تآكل الفولاذ في وسط حمضي) مذكرة ماجستر ،جامعة ورقلة، 2006م ص 2-18.
- [28] الدكتور ن. الحايك، (مدخل إلى كيمياء السطوح)، دار قسنطينة، 1990 م ص 87-89-228.
- [29] م.أحمد خليل ،(التآكل وتكنولوجيا المياه في حقول البترول والغاز)، الطبعة الأولى دار الكتاب العلمية للنشر والتوزيع القاهرة، 2006م.

المراجع بالاجنبية :

- [3] D.Londolt , " Traité des matériaux corrosion et chimie des surfaces des métaux", 1993, Vol 12
Press polytechniques et Universitaires Romandes ,p38,116-125,179-204,496
- [4] Ksshko S._T., -Somevproblems of mass electrood of metals in the electroplating and electrowinnerung fo metal, Galvano 91.,Proc. Int. Symp. Sovia, (1992) pp.19-46..
- [6] Guibert, John. M, Carles. F, Park, 1986- "The Geology of Ore De posits ". Freeman.
- [8] C .E. Ramoul. ;Elaoration et caracérisation électrochimiquevdes alliages d'aluminium de fonderie (solution aqueuse à 3,2% NaCl). Thèse de magister.Université Badji Moktar. Annaba pp(2;23) 2013.

[30] S. Khireche, Elaboration et étude de la corrosion des alliages (Al-Zn) et (Al-Zn-Sn) dans une solution à 3% en poids de NaCl .Thèse de magister , Université de Tézou. pp 16

[31]C. Vargel, Corrosion de L'Aluminium .Dunod ,Paris, pp(92,100), 1999.

الفصل الثاني
كيمياء حركية للتفاعلات
البسيطة

II- مفاهيم عامة للحركية الكيميائية :

II-1- تاريخ ظهور الحركية الكيميائية :

تعد الحركية الكيميائية من العلوم الشابة للعلوم الكيميائية الأخرى ، حيث بدأت الدراسات الأولى لتحديد سرعة التفاعلات الكيميائية في مطلع القرن التاسع عشر ، نذكر منها دراسة تينارد (1818) في سرعة تفكك الماء الأكسجيني بوجود القلويات ، ودراسة كيرشوف في حلمة النشاء بوجود الأحماض الممددة ، نشر أول بحث في الدراسة الحركية عام 1850 من قبل العالم الألماني ويلهلم تحت عنوان "قانون فعل الحمض في سكر القصب " حيث وضع ولأول مرة علاقة تجريبية بين سرعة تفاعل حلمة سكر القصب إلى جلوكوز وفراكتوز بوجود الحمض بدلالة كمية المواد المتفاعلة المتضمنة في التفاعل ، وعبر عن ذلك بالعلاقة التالية $-dz/dt = Mzs$ حيث تمثل z كمية السكر المتفاعل و M كمية الحمض و s ثابت و t الزمن ، وبين أن سرعة التفاعل تتناسب في أي لحظة تتناسب تركيز السكر المتبقي في تلك اللحظة ، والعديد من الدراسات التي أثبتت وجود علاقة تجريبية بين المتغيرات الحركية ، كدراسة العالمان السويديان غولديبيرغ وفاغ و العالم فانت هوف الذي نشر له هذا الأخير كتاب عام 1884 تحت عنوان "Etudes de dynamique chimique" وفيه عمم بيانات الدراسات الحركية وشرح القوانين الحركية للتحويلات أحادية الجزيئة وثنائية الجزيئة وتأثير الوسط في حدوث التفاعلات في المحاليل وظاهرة اطلاق عليها "عوامل الاضطراب " ، ووضع الاسس العريضة لتأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل والتي تأخذ الشكل التالي :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{A}{T^2} + B \quad (1)$$

حيث T درجة الحرارة المطلقة و B و A ثوابت و K ثابت السرعة.

ومن بين أهم وأبرز العلاقات الشهيرة في الكيمياء علاقة ارينوس التي ظهرت عام 1889 استطاع العالم وقتها تفسير تأثير درجة الحرارة على ثابت السرعة والتي تستخدم لوقتنا الحالي والتي تأتي على الشكل التالي:

$$K=A \cdot e^{-Ea/RT} \quad (2)$$

حيث تمثل E_a الطاقة التنشيطية للجزيئات المتفاعلة و A ثابت والعامل الاسي $e^{-Ea/RT}$

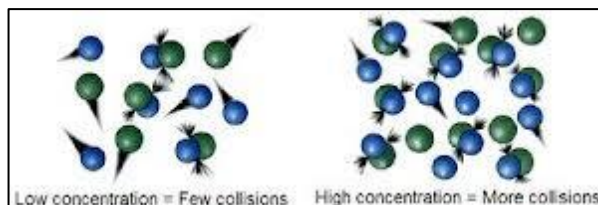
يمثل الكسر من التصادمات الفعالة

ركز الباحثون في نهاية القرن التاسع عشر وبداية القرن العشرين انتباههم على دراسة تفاعلات متعددة المراحل.

يمكن القول – وبشكل عام – أن الاسس الأساسية للحركية كجزء من الكيمياء ، تعنى بدراسة سرعة التفاعلات الكيميائية تحت شروط مختلفة وطبيعية مختلفة للمواد الكيميائية

II-1- الحركية الكيميائية

هو ذلك العلم الذي يهتم ويختص بدراسة معدل التغير في سرعة التفاعلات الكيميائية والعوامل المؤثرة فيها مثل الضغط ودرجة الحرارة والتركيز والعوامل الحفازة .



الشكل رقم II-1: حركية الجزيئات .

الكيمياء الحركية تعنى بدراسة سرعة التفاعلات وآليتها (ميكانيكيتها) ,اي الخطوات المتتابعة التي تؤدي الى تكوين المواد الناتجة ،فالتساؤل عن حدوث التفاعل خلال مدة معينة من الزمن هو من اختصاص الكيمياء الحركية ،اما التساؤل عن امكانية حدوثه او عدمها فيحدده علم الترموديناميك .

تختلف التفاعلات الكيماوية بعضها عن بعض بمقدار الزمن اللازم لحدوثها ،فبعض التفاعلات تحدث في الحال ولا تحتاج الى زمن طويل لحدوثها ،مثال ذلك اشتعال الغازولين في اسطوانات آلة السيارة لتحريكها ،بينما طهي الطعام (وهو مجموعة من التفاعلات) يحتاج الى وقت لإتمامه ،والطبقة الحديثة من الدهان الحاوي على زيت بذر الكتان مع الاكسجين ويحتاج التفاعل لإتمامه الى اسابيع او اشهر في الواقع يكتب التفاعل الكيميائي في صورة المعادلة الاستوكيومترية وهذه تعطى النسبة بين عدد الجزيئات للمواد المتفاعلة والنواتج وليس من الضروري ان تكون المعادلة الاستوكيومترية ممثلة لميكانيكية التفاعل على سبيل المثال معادلة انتاج النشادر ممثلة بالمعادلة التالية [2]



ولكن ذلك لا يوضح انه لكي يتكون 2مول من النشادر لابد ان يتحد واحد مول من النيتروجين مع 3 مول من الهيدروجين [3].

تهدف الحركية الكيميائية الى وصف تطور التفاعلات الكيميائية بمرور الوقت ,الهدف هو الوصول الى تمثيل تحليلي للمتغيرات العيانية للنظام كدالة للوقت ,وبالتالي انشاء وظائف مثل:

$$[B] = g(t) ; [A] = f(t)$$

نقتصر على انظمة متجانسة ومتساوية الحرارة ,للقيام بذلك ,من المفترض ان يتم التحقق من قانون حركي بسيط ,هذا يجعل من الممكن استنتاج تباين تركيزات المكونات المختلفة كدالة للوقت [4].

الحركية الكيميائية : ساهمت في دراسة متغيرات التفاعل الكيميائي من نواتج و متفاعلات باستنتاج العبارة الحركية الممثلة للتفاعل ,ما يجعلنا نتعرف على زمن التفاعل بالنسبة للمتغيرات ,وذلك بمراقبة انتاج المادة او تفككها في ظل عدة ظروف وعوامل تؤثر على سرعة التفاعل بدلالة الزمن.

وتظل الكيمياء الحركية علم قائم بذاته , لا يقل اهمية عن العلوم الاخرى في دراسة التفاعلات الكيميائية.

II-3- سرعة التفاعل الكيميائي :

II-3-1- معدل سرعة التفاعل الكيميائي أو معدل التفاعل :

هو معدل التغير في كميات (تركيز) المواد المتفاعلة أو الناتجة في وحدة الزمن. أو معدل تغير نواتج التفاعل في وحدة الزمن أي أنه عبارة عن الزيادة في تركيز المواد الناتجة بمرور الزمن وتكوين الناتج. [5][6]

وباعتبار قانون بقاء المادة فإن زيادة تركيز النواتج يعني نقص تركيز المتفاعلات. وعملياً يمكن قياس سرعة التفاعل بقياس معدل اختفاء مادة متفاعلة أو معدل تكوين مادة ناتجة. وعادةً يتم ذلك بمتابعة تغير احدى الخواص الفيزيائية للمادة [5]

و يعبر عن معدل سرعة التفاعل بالعلاقة التالية :

$$(4) \quad \frac{\text{التغير في كمية احدى المواد المتفاعلة او الناتجة}}{\text{التغير في الزمن}} = \text{معدل سرعة التفاعل}$$



✓ معدل اختفاء او نقصان مادة يساوي : $-\frac{d[A]}{dt}$

✓ ومعدل زيادة المادة يمكن ان يعبر عنه بالعلاقة التالية : $\frac{d[C]}{dt}$

حيث $[C]$ تركيز المادة c و $[A]$ تركيز المادة A .

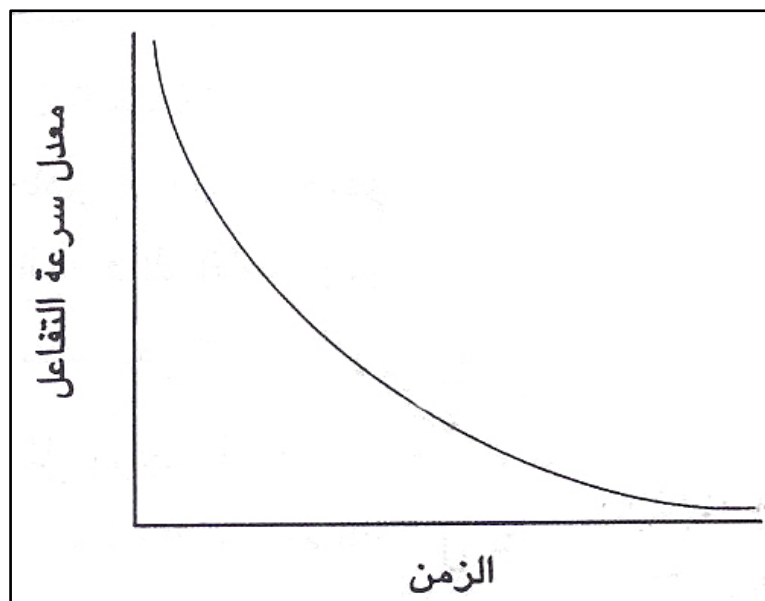
و dt التغير في الزمن .

وتكون العلاقة بين المعدلات المختلفة كالتالي :

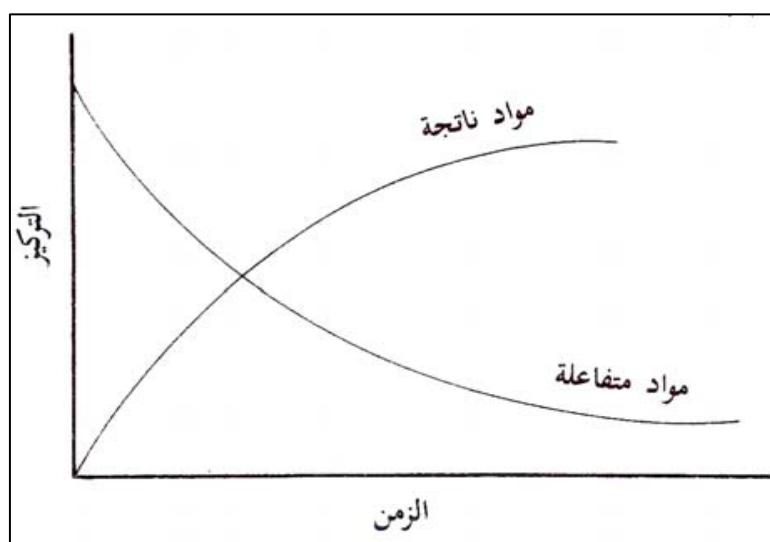
$$-\frac{d[A]}{a dt} = -\frac{d[B]}{b dt} = \frac{d[C]}{c dt} = \frac{d[B]}{d dt}$$

الاشارة السالبة تعني نقص في تركيز المواد بدلالة الزمن .

الاشارة الموجبة تعني زيادة في تركيز المواد بدلالة الزمن .

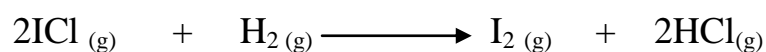


الشكل رقم II-2: منحنى معدل سرعة بدلالة الزمن



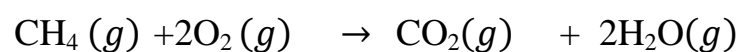
الشكل رقم II-3: منحنى تغير تركيز المتفاعلات والنواتج بدلالة الزمن

مثال 1 : تغير تركيز المتفاعلات



$$R = \frac{-d[\text{ICl}]}{2 dt} = \frac{-d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{d[\text{HCl}]}{2 dt}$$

مثال 2 :



$$\text{Rate} = -\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{2dt} = \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{2dt} \quad (6)$$

II-3-2- قانون سرعة التفاعل :

سرعة التفاعل تتناسب طرديا مع تراكيز المواد المتفاعلة ولكن هذا التناسب تناسب اسي ,اي ان كل تركيز كل مادة متفاعلة مرفوع لأس معين [6][7][8]

قانون سرعة التفاعل او قانون الحركية لتفاعلات النظام المغلق, متساوي الحجم و متجانس

كالتالي :

$$V = K[A]^\alpha [B]^\beta \quad (7)$$

تم اقتراح هذا القانون من قبل العالم فانت هوف مشتق من التجربة .

$\alpha; \beta$ معاملات الرتبة (يمكن ان تكون عددا صحيحا او كسريا او صفرا).

$\alpha + \beta$ = الرتبة العامة للتفاعل .

K = ثابت سرعة التفاعل .

وحدات ثابت السرعة (k) تعتمد على رتبة التفاعل

فعلى سبيل المثال يكون قانون سرعة التفاعل احادي الرتبة :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (8)$$

وبذا تكون :

$$\frac{\text{concentration}}{\text{time}} = k (\text{concentration})$$

الشكل رقم II-4 : علاقة ايجاد وحدة ثابت سرعة التفاعل لتفاعل احادي الرتبة

لذا فإنه لجميع العمليات احادية الرتبة تكون وحدات " k " هي (time^{-1})

مثال :

<u>التفاعلات</u>	<u>قانون السرعة</u>
$3\text{NO} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}$	$v = K [\text{NO}]^2$
$2\text{HI} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$v = k [\text{HI}].[\text{H}_2\text{O}_2]$
$\text{H}_2 + \text{HBr}_2 \longrightarrow 2\text{HBr}$	$v = \{k [\text{H}_2].[\text{Br}_2]^{1/2}\} / \{1 + k'[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]\}$

3-3-II رتبة التفاعل:

رتبة التفاعل او درجة التفاعل في الكيمياء تعرف بأنها مجموع الأسات التي ترفع بمقدارها تركيز المواد الداخلة في التفاعل ، وقد ادخلت تلك الأسات بغرض تعيين معادلة سرعة التفاعل .ولكن التفاعلات الكيميائية قد تحدث في خطوات معقدة ومتنوعة ،مثل احتواء التفاعل على أكثر من خطوة بطيئة ،او حدوث عمليات اتران او تشعب التفاعل مما يجعل التنبؤ برتبة التفاعل نظريا بالغ الصعوبة وعليه يجب محاولة الحصول على رتبة التفاعل بالدراسة العملية و قد تكون رتبة التفاعل عددا صحيحا او كسرا [10].

و نعتمد في ايجاد رتبة التفاعل على العلاقة السابقة :

$$V = K[A]^\alpha[B]^\beta$$

حيث :

α رتبة المتفاعل A

β رتبة المتفاعل B

الرتب في قانون السرعة قد تطابق المعاملات في المعادلات الموزونة وقد لا تطابقها.

يتم تحديد الرتب بالتجربة العملية [11] .

4-II- معادلة الحركة للتفاعلات البسيطة:**1-4-II- حركية تفاعلات ذات الرتبة 0=n**

الرتبة صفر لأي مادة تعني ان تركيز المادة يبقى ثابتا أثناء التفاعل ،او يحدث عليه تغير طفيف بحيث يمكن اعتباره في حكم ثابت ،لا تتأثر فيها سرعة التفاعل بالتغير في تركيز المواد الداخلة في التفاعل (المشاركة في التفاعل) لان معدل (سرعة التفاعل) يحدد بعوامل اخرى غير التركيز

مثل :

- كمية الضوء الممتص في حالة تفاعلات الكيمياء الضوئية .
- او كمية الحافز في التفاعلات التحفيزية .
- او مساحة سطح وعدد النقاط النشطة في التفاعلات غير المتجانسة .

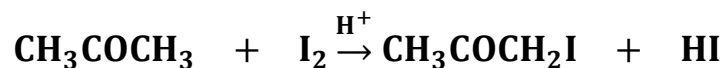
و تعتبر تفاعلات الرتبة 0 من بين الانواع غير الشائعة وتصنف من حيث التجانس الى نوعين :

1- تفاعلات ذات الرتبة صفر غير متجانسة :

مثل تحلل يوديد الهيدروجين (HI) على سطح كل من الذهب و الموليبدنيوم $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$.

2- تفاعلات ذات الرتبة صفر متجانسة :

وقد تحدث هذه الرتبة في التفاعلات المتجانسة ايضا مثل تفاعل ايدنة الاسيتون في وسط حمضي عند تركيز عالي [7] :



- عبارة المعادلة الحركية لرتبة التفاعل الصفرية



معادلة الحركية :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha \quad (9)$$

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 \quad / \quad \alpha = 0$$

$$d[A] = - a k dt \quad (10)$$

$$\Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -ak \int_{t=0}^t dt$$

$$[A]_t - [A]_0 = -akt \quad \text{بعد التكامل:}$$

$$\Rightarrow [A]_t = -akt + [A]_0 \quad (11)$$

حيث: $[A]_t$ تركيز لحظي يتغير بدلالة الزمن t و $[A]_0$ التركيز الابتدائي / -k الميل [12] .

■ زمن نصف التفاعل للرتبة 0

$t_{1/2}$: يعرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ بأنه الزمن اللازم لتفاعل نصف كمية المادة المتفاعلة الاصلية [13].

ويمكن استنتاج عبارة زمن نصف التفاعل من عبارة الخطية بين التركيز والزمن لتفاعلات الرتبة الصفرية :

$$[A]_0 - akt = [A]_t$$

في اللحظة $t = t_{1/2}$.

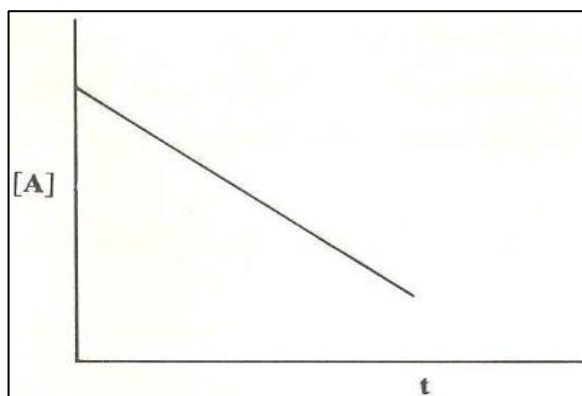
$$-t_{1/2} ka = - [A]_0 + \frac{[A]_0}{2} \quad (12)$$

$$\frac{[A]_0}{2} - [A]_0 = -kat_{1/2}$$

$$\frac{[A]_0}{2} = kat_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ka}$$

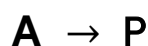
وحدة الثابت k في الرتبة الصفرية : $\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{temps}^{-1}$.



الشكل رقم II-5: منحنى حركية تفاعلات بدلالة الزمن

II-4-1- حركية تفاعلات ذات الرتبة $n=1$

يتدخل متفاعل واحد فقط في تحديد سرعة التفاعل



$$t=0 \quad [A]=a \quad 0$$

$$t=t \quad [A]=a-x \quad x$$

■ عبارة المعادلة الحركية للرتبة 1

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (13)$$

في تفاعل الرتبة 1 ينخفض تركيز المواد المتفاعلة بمرور الوقت .

يسمح لنا تكامل قانون المعدل هذا لتفاعل الرتبة 1 بالتنبؤ بتركيز المادة المتفاعلة التي تبقى بعد فترة زمنية معينة

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dy}{dx} = [a-x]k$$

$$\frac{dx}{d(a-x)} = kdt \quad (14)$$

بالتكامل نجد :

$$- \ln(a-x) = kt + C \quad (15)$$

حيث C ثابت يحدد من الشروط الابتدائية :

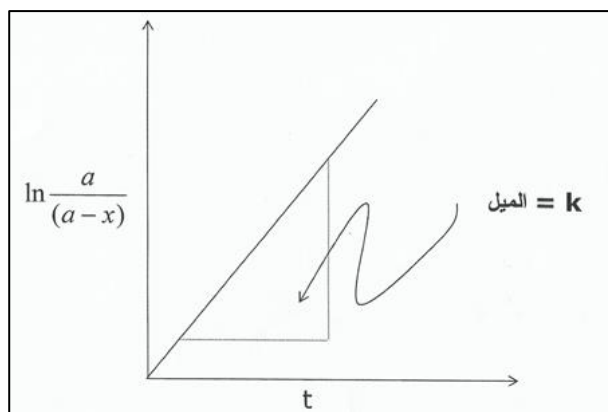
$$x=0, t=0 \Rightarrow C = -\ln a$$

$$\ln \frac{a}{a-x} = Kt$$

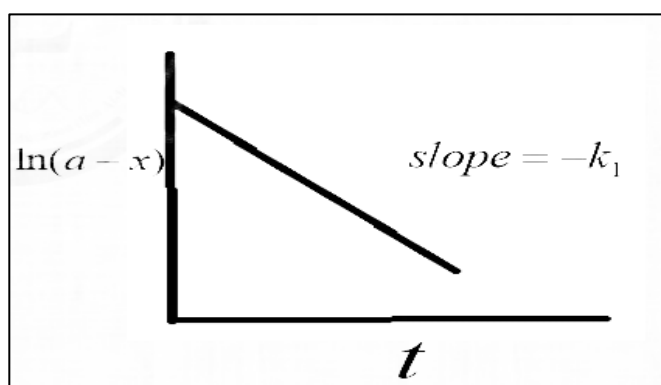
لإثبات ان التفاعل من الدرجة الاولى يكفي رسم اللوغاريتم الطبيعي لتركيز المادة المتفاعلة بدلالة الزمن و التحقق من حصولنا على خط مستقيم .

شكل آخر للمرتبة الاولى

$$\ln(a-x) = -kt + \ln a$$



الشكل رقم II-6: منحنى تغير تركيز تفاعلات الرتبة 1



الشكل رقم II-7: منحنى آخر لمنحنى حركية تفاعلات الرتبة 1

- زمن نصف التفاعل للرتبة 1

$$A(t_{1/2}), [A] = [A_0]/2 \Rightarrow a-x = a/2 \quad (16)$$

اذن :

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

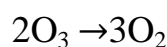
وحدة الثابت k في الرتبة 1: (temps)⁻¹ . [13]

II-3-4-3- حركية تفاعلات ذات الرتبة n=2

تعتبر تفاعلات الرتبة الثانية الاكثر شيوعا حيث تكثر في تفاعلات الحالة الغازية و المحاليل السائلة و خصوصا في التفاعلات العضوية .

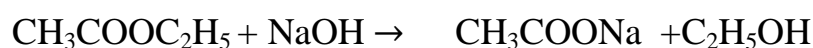
○ مثال لتفاعلات الرتبة الثانية في الحالة الغازية

التكسير الحراري للأوزون :



○ مثال : لتفاعلات الرتبة الثانية في الحالة السائلة

تصبن خلات الإيثيل (تحلل الاستر) في وسط قاعدي :

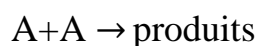


أولا : الحالة المتجانسة : تركيز المواد المتفاعلة متساوي

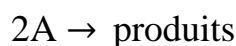
يعني بالحالة المتجانسة هنا ان الجزيئات تكون من نفس المادة وهذه الحالة يتناسب معدل سرعة التفاعل مع مربع تركيز المادة المتفاعلة كما هو الحال في تخرثر الغروانيات وتنطبق نفس الصيغ التكاملية في الحالتين التاليتين :

(أ) تفاعلات تشتمل على جزيئين من متفاعل واحد اي ان المادة المتفاعلة واحدة

ويكون لهذا النوع من التفاعلات المعادلة التالية :



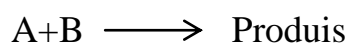
او تكتب باختصار :



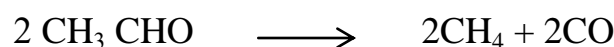
بحيث ان سرعة التفاعل تتناسب طرديا مع تركيز المادة مرفوعا لأس اثنين .

(ب) او متفاعلين لهما نفس التركيز الابتدائي حيث $[A] = a$, $[B] = b$ لكن $(a=b)$

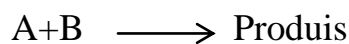
ويكون لهذا النوع من التفاعلات المعادلة التالية :



مثال على ذلك تفاعل تحلل (تحطم , تفكك) الحراري للأسيتالدهيد الى ميثان وأول اكسيد الكربون



- المعادلة الحركية للرتبة 2 في حالة تساوي التراكيز



بما ان $a=b$ فإن :

في اللحظة $t=t$ نجد

$$\frac{dx}{dt} = K[A]^1[B]^1 \quad (17)$$

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)^2$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{(a-x)^2} = Kt \quad (18)$$

بمكاملة العلاقة التفاضلية السابقة عند اللحظة $t=0$

(حيث $x=0$ عندما $t=0$ و $x=x$ عندما $t=t$).

تصبح العلاقة :

$$\int_0^{x_1} \frac{dx}{(a-x)^2} = k \int_0^t t$$

$$\frac{1}{(a-x)} = kt + I$$

حيث I ثابت التكامل (*constant*)

و عند الزمن ($t=0$) فإن ($x=0$) وبالتالي فإن قيمة I تساوي :

$$\frac{1}{(a-x)} = kt + I$$

$$\frac{1}{(a-0)} = k(0) + I$$

$$\Rightarrow I = \frac{1}{a}$$

بالتعويض في العلاقة :

$$\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a}$$

وبترتيب العلاقة :

$$Kt = \frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a}$$

$$Kt = \frac{a-(a-x)}{a(a-x)} \quad \text{بتوحيد المقامات نحصل على :}$$

(19)

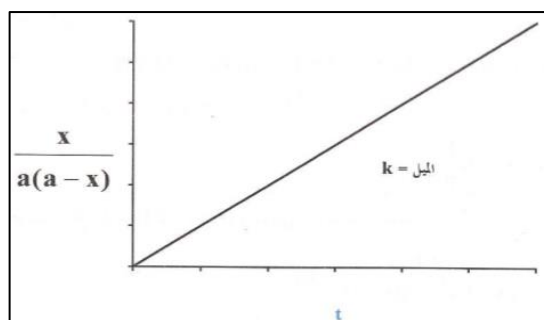
$$\Rightarrow Kt = \frac{x}{a(a-x)}$$

وهذه الاخيرة تمثل علاقة تفاعلات الرتبة الثانية عندما تكون المادتان المتفاعلتان من نفس المادة

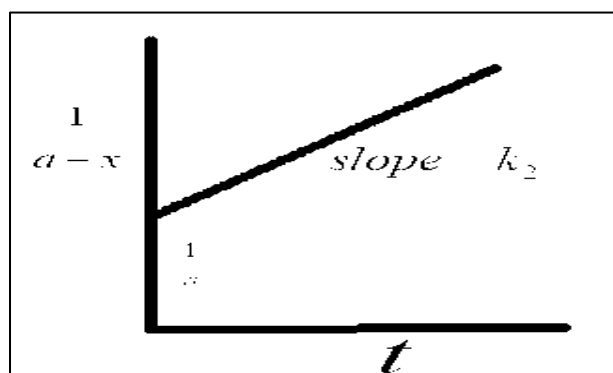
و يمكن ايجاد قيمة الثابت k بترتيب العلاقة كالتالي :

$$\Rightarrow K = \frac{1}{t} \left(\frac{x}{a(a-x)} \right)$$

$$\frac{1}{a-x} = kt + \frac{1}{a}$$



الشكل رقم II-8: منحنى تفاعلات الرتبة 2 في حالة تساوي التراكيز



الشكل رقم II-9: شكل آخر لمنحنيات الرتبة 2 في حالة تساوي التراكيز

ويمكن كتابتها :

$$K = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right)$$

$$K = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} \right) \quad \text{أو}$$

- زمن نصف التفاعل للرتبة 2 في حالة تراكيز متساوية

$$K = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} \right)$$

في اللحظة $t = t_{1/2}$

$$t_{1/2} = \frac{1}{K} \left(\frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} - \frac{1}{[A]_0} \right) \quad (20)$$

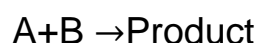
$$t_{1/2} = \frac{1}{K} \left(\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} \right)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{K} \left(\frac{1}{[A]_0} \right)$$

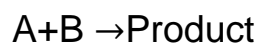
وحدة k للرتبة الثانية في حالة تراكيز متساوية : $[14]. \text{mol}^{-1} . \text{l. temps}^{-1}$

ثانيا : الحالة الغير متجانسة للرتبة الثانية ($a \neq b$)

و يمثل هذا النوع من تفاعلات الرتبة الثانية معادلة من الشكل :



التركيز الاولي ل A و B هو a و b على التوالي في اللحظة $t=0$, في كل وقت يتم تحويل x mol/l من كل مادة متفاعلة الى منتج, إذن في الوقت t يكون التركيز المتبقي ل A و B هو (a-x).



$$t=0 \quad a \quad b \quad 0$$

$$t=t \quad a-x \quad b-x \quad x^2$$

- المعادلة الحركية للرتبة 2 في حالة تراكيز غير متساوية $a \neq b$

$$\frac{dx}{dt} = k (a-x)(b-x) \quad (21)$$

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k dt \quad (22)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k \int_0^t dt$$

$$\frac{-1}{a-b} \int_0^x \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right) dx = k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{a-b} [\ln(a-x) - \ln(b-x)]_0^x = kt$$

$$\frac{1}{a-b} [\ln(a-x) - \ln(b-x)]_0^x = kt$$

$$\frac{1}{a-b} ([\ln(a-x) - \ln a] - [\ln(b-x) - \ln b]) = kt$$

$$\frac{1}{a-b} \left[\ln \frac{(a-x)}{a} - \ln \frac{(b-x)}{b} \right] = kt$$

$$\frac{1}{a-b} \ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] = kt \dots I \quad (23)$$

ويمكن كتابة المعادلة على هذا الشكل [15]:

$$\frac{1}{a-b} \ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] = kt$$

$$\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{a}{b} + \frac{1}{(a-x)} \ln \frac{(a-x)}{(b-x)} = kt$$

$$\frac{1}{(a-x)} \ln \frac{(a-x)}{(b-x)} = kt - \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{a}{b}$$

$$\frac{1}{(a-x)} \ln \frac{(a-x)}{(b-x)} = kt + \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b}{a} \dots II \quad (24)$$

وترسم العلاقة وفقا للمعادلة الاخيرة $f \left(\frac{1}{(a-x)} \ln \frac{(a-x)}{(b-x)} \right) = t$

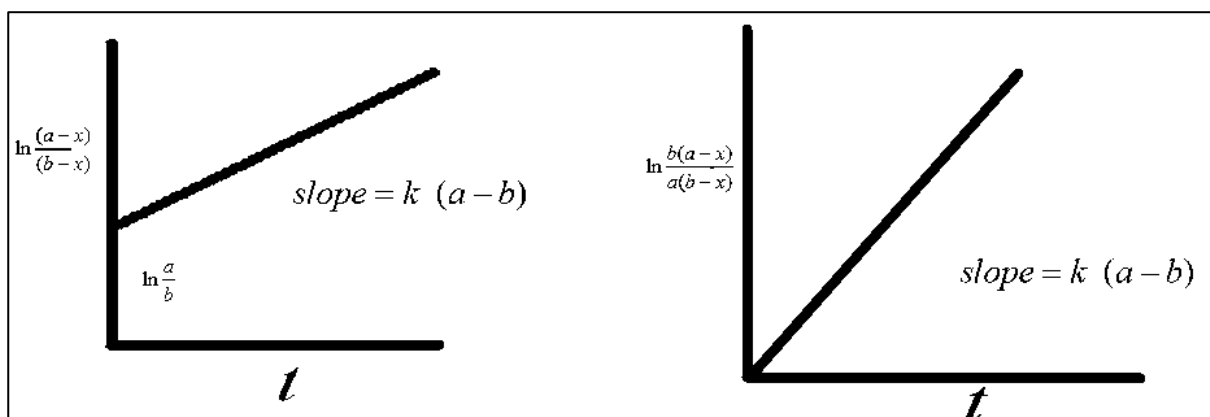
نحصل على خط مستقيم ميله (k) و يقطع محور الترتيب بالمقدار $\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b}{a}$ [14].

- زمن نصف التفاعل لتفاعلات الرتبة الثانية مختلفة التراكيز

لا تختلف عبارة زمن نصف التفاعل عن عبارة زمن نصف التفاعل للرتبة الثانية في حالة تراكيز متساوية حيث يتناسب زمن نصف التفاعل مع مقلوب التركيز ، $t_{1/2} \propto \frac{1}{[A]_0}$.

وحدة k للرتبة الثانية في حالة تراكيز غير متساوية : $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l. temps}^{-1}$.

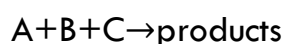
ويمكن التعبير عن المعادلة (I) و (II) بيانيا كما يمثله الشكل التالي



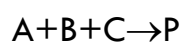
الشكل رقم II-10: التعبير عن المعادلتين (I) و (II) بيانيا

II-4-4- حركية تفاعلات ذات الرتبة n=3

يعتمد هذا النوع من التفاعلات على تفاعل 3 مواد



وهي تفاعلات قليلة ونادرة ولسبب بسيط وهو يتمثل بصعوبة اجتماع ثلاث مجاميع للتفاعل مرة واحدة الا لتفاعلات محدودة



الاكثر شيوعا لهذا النوع من التفاعلات هو تفاعل NO مع الكلور او البروم او الاكسيجين والمعادلة الرياضية التي تعبر عن هذا التفاعل ثلاث انواع وهي :

$$1- [A]=[B]=[C]$$

$$2- [A]=[B] \neq [C]$$

$$3- [A] \neq [B] \neq [C]$$

الحالة الاولى : رتبة التفاعل 3 في حالة تراكيز متساوية



$$t=0 \quad a \quad b \quad c \quad 0$$

$$t=t \quad a-x \quad b-x \quad c-x \quad 0$$

- المعادلة الحركية للرتبة 3 في حالة تساوي التراكيز

بما ان التراكيز متساوية اي ان $[A]=[B]=[C]$

نجد :

$$r = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^3 \quad (25)$$

$$\frac{dx}{(a-x)^3} = k dt \quad (26)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^3} = k \int_0^t dt \quad \text{بالتكامل والترتيب نجد :}$$

$$\frac{1}{2(a-x)^2} = kt + C$$

يحسب بعدها ثابت التكامل بتطبيق الشروط الابتدائية فيكون ثابت التكامل مساوي الى مقدار الآتي :

$$C = \frac{1}{a^2}$$

فيصبح القانون للمرتبة الثالثة في حالة تساوي التراكيز كما في المعادلة :

$$\frac{1}{2(a-x)^2} = kt + \frac{1}{a^2} \quad (27)$$

- زمن نصف التفاعل للرتبة 3 في حالة تساوي التراكيز

$$x = a/2 ; t = t_{1/2} \quad \text{عند اللحظة } t_{1/2} :$$

بالتعويض نجد :

$$\frac{1}{2\left(a-\frac{a}{2}\right)^2} = kt + \frac{1}{a^2} \quad (28)$$

$$\frac{1}{2(a/2)^2} - \frac{1}{a^2} = kt_{1/2}$$

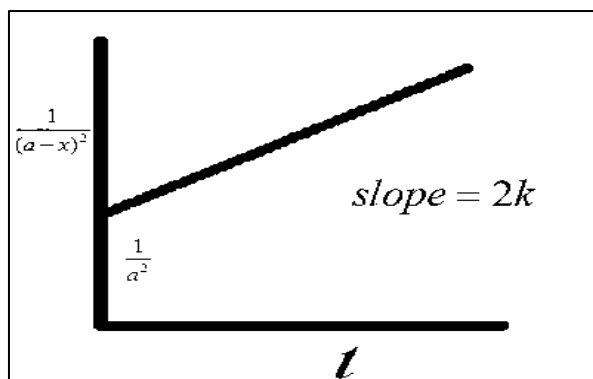
$$\frac{4}{2a^2} - \frac{1}{a^2} = kt_{1/2}$$

$$\frac{3}{2a^2} = kt_{1/2}$$

$$\frac{3}{k2a^2} = t_{1/2}$$

وحدة k ثابت معدل السرعة في الرتبة الثالثة:

$$[16][15] . \text{Mol}^2 . \text{liter}^{-2} . \text{time}^{-1}$$



الشكل رقم II-11: منحنى تفاعلات الرتبة 3 في حالة تساوي التراكيز

الحالة الثانية $[A]=[B] \neq [C]$: عندما يكون تركيز الاول مساوي لتركيز الثاني ويختلف عن الثالث [17]



$$t=0 \quad a \quad b \quad c \quad 0$$

$$t=t \quad a-x \quad b-x \quad c-x \quad X$$

(29)

$$r = \frac{dx}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dx} = -\frac{d(b-x)}{dx} = -\frac{d(c-x)}{dx} = k(a-x)^2 (c-x)$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2(c-x)$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-2x)^2(c-x) \quad (30)$$

بعد زمن (t) تكون تراكيز النواتج هي (x) و المتفاعلات (A) و (C) ، (a - 2x) و (c - x) على التوالي .

بالمكاملة والترتيب نجد :

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-2x)^2(c-x)} = k \int_0^t dt$$

بمكاملة المعادلة بطريقة تجزئة الكسور و بعد الترتيب نحصل على :

(31)

$$\frac{1}{(c-a)^2} \left(\frac{x(c-a)}{a(a-x)} \right) + \ln \left[\frac{c(a-x)}{a(c-x)} \right] = kt$$

وتمثل المعادلات التكاملية للتفاعلات من الرتبة الثالثة في حالة تساوي تركيز مادتين من المواد المتفاعلة

الحالة الثالثة [A] ≠ [B] ≠ [C] : عندما تكون تراكيز المواد المشاركة في التفاعل غير متساوية [17]



$$t=0 \quad a \quad b \quad c \quad 0$$

$$t=t \quad a-x \quad b-x \quad c-x \quad X$$

(32)

$$r = -\frac{d(a-x)}{dt} = -\frac{d(b-x)}{dt} = -\frac{d(c-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)(c-x)$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)(c-x)$$

(33)

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)(c-x)} = kdt$$

نقوم بمكاملة المعادلة :

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)(c-x)} = k \int_0^t dt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)(c-x)} = \int_0^x \frac{\alpha dx}{(a-x)} + \int_0^x \frac{\beta dx}{(b-x)} + \int_0^x \frac{\gamma dx}{(c-x)} \dots (*)$$

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)(c-x)} = \frac{\alpha}{(a-x)} + \frac{\beta}{(b-x)} + \frac{\gamma}{(c-x)}$$

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)(c-x)} = \frac{\alpha(b-x)(c-x) + \beta(a-x)(c-x) + \gamma(a-x)(b-x)}{(a-x)(b-x)(c-x)}$$

$$1 = \alpha(b-x)(c-x) + \beta(a-x)(c-x) + \gamma(a-x)(b-x)$$

في حالة x=a

$$1 = \alpha(b-a)(c-a) + \beta(a-a)(c-a) + \gamma(a-a)(b-a)$$

$$1 = \alpha(b-a)(c-a)$$

$$1 = \alpha(b-x)(c-x)$$

$$\alpha = \frac{1}{(b-x)(c-x)}$$

في حالة x=b

$$\beta = \frac{1}{(a-x)(c-x)}$$

في حالة x=c

$$\gamma = \frac{1}{(b-x)(a-x)}$$

بالتعويض α, β, γ في العلاقة (*) نجد :

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)(c-x)} = \int_0^x \frac{\alpha dx}{(a-x)} + \int_0^x \frac{\beta dx}{(b-x)} + \int_0^x \frac{\gamma dx}{(c-x)}$$

$$\int_0^x \frac{1}{(b-a)(c-a)} \cdot \frac{dx}{(a-x)} + \int_0^x \frac{1}{(a-b)(c-b)} \cdot \frac{dx}{(b-x)} + \int_0^x \frac{1}{(a-b)(c-b)} \cdot \frac{dx}{(c-x)}$$

ونحصل على المعادلة الحركية التالية :

(34)

$$kt = -\frac{1}{(b-c)(b-c)} \cdot \ln \frac{a-x}{a} - \frac{1}{(a-b)(c-b)} \cdot \ln \frac{b-x}{b} - \frac{1}{(a-c)(b-c)} \cdot \ln \frac{c-x}{c}$$

II-4-5- تفاعلات ذات الرتبة n=n (الحالة العامة)

	A → B	
t=0	[A] ₀	0
t=t	[A] ₀ - x	x

- المعادلة الحركية للرتبة n

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad (35)$$

$$V = -\frac{d[A]}{[A]^n} = -kdt \quad (36)$$

بالتكامل نجد :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^n} = -k \int_0^t dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} [A]^{-n} d[A] = -kt$$

$$\frac{1}{-n+1} [A]^{-n+1} = -kt$$

$$\frac{1}{-n+1} \left[\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right] = -kt$$

اذن معادلة الحركة للتفاعل من الدرجة n هي :

$$\frac{1}{n-1} \times \frac{1}{[A]^{n-1}} = kt + \frac{1}{n-1} \times \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \quad (37)$$

- زمن نصف التفاعل للرتبة n

$$[A]_{t=t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2} \quad \text{في اللحظة } t=t_{1/2}$$

$$\frac{1}{n-1} \times \frac{1}{\left(\frac{[A]_0}{2}\right)^{n-1}} = kt_{1/2} + \frac{1}{n-1} \times \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \quad (38)$$

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{2^{n-1}}{[A]_0^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right] = kt_{1/2}$$

$$\left(\frac{1}{n-1}\right) \frac{1}{[A]_0^{n-1}} (2^{n-1} - 1) = kt_{1/2}$$

لما (n ≠ 1)

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k(n-1)[A]_0^{n-1}} (2^{n-1} - 1)$$

II-5- العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل :

II-5-1- طبيعة و نوعية المواد المتفاعلة:

تختلف سرع التفاعلات المتشابهة باختلاف نوعية المواد المتفاعلة، فالتفاعل الغازي بين الهيدروجين والفلور سريع جدا حد الانفجار في ظروف معينة، بينما يتفاعل غاز الهيدروجين مع بخار اليود في نفس الظروف وتكون حدته و سرعته قليلة [18].

كما تعبر بعض التفاعلات عن تأثير طبيعة المواد المتفاعلة (نوع الروابط وعددها وقوتها) وكمثال على هذه التفاعلات :

-اختلاف كمية الفضة المتكونة من تفاعل محلول نترات الفضة مع كل من النحاس والخرصين

لان الخارصين اكثر نشاطاً .

تزداد سرعة التفاعل الكيميائي بزيادة تركيز المواد المتفاعلة لزيادة عدد الجزيئات وبالتالي زيادة عدد التصادمات , وهذا ما يوضحه المثال التالي :

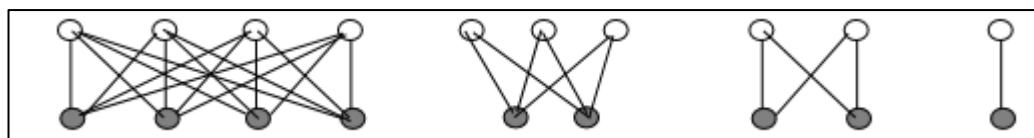
- الشمعة المشتعلة في مخبر الأكسجين النقي اشد اشتعالاً من الشمعة المشتعلة في الهواء الجوي.

لان تركيز جزيئات الاكسجين في الهواء النقي اكبر (5 مرات) منه في الهواء فيزداد عدد التصادمات بين جزيئات الشمع والأكسجين .[19]

II-5-2- التركيز :

تزداد سرعة التفاعلات بزيادة تركيز المواد المتفاعلة .

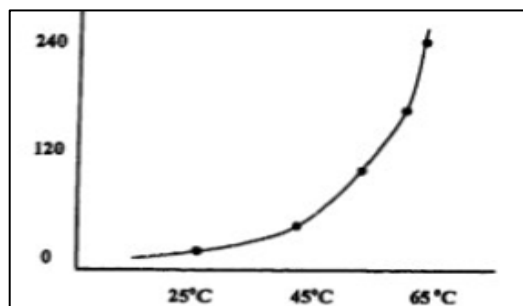
عندما يزداد تركيز المواد المتفاعلة يزداد عدد التصادمات الفعالة مما يؤدي الى زيادة سرعة التفاعل , تعتمد سرعة التفاعل على تركيز واحد او اكثر من المتفاعلات [20].



عند وضع قطعة ماغنسيوم في أنبوبة بها حمض هيدروكلوريك مركز و وضع قطعة ماغنسيوم في أنبوبة بها حمض هيدروكلوريك مخفف نلاحظ حدوث فوران في الأنبوبة التي تحتوي علي الحمض HCl المركز أعلى من الأنبوبة الأخرى.

II-5-3- تأثير درجة الحرارة :

تعتمد ثوابت السرعة بصورة كبيرة على درجة الحرارة , حيث تزداد قيمتها كلما ارتفعت درجة الحرارة كما هو مبين في الشكل التالي :



الشكل رقم II- 12: منحنى ثابت سرعة مقابل درجة الحرارة لتفاعل تفكك من الدرجة الأولى

وهناك قاعدة تقريبية تنطبق على كثير من التفاعلات في المحلول (عند درجات حرارية قريبة من درجة حرارة الغرفة). هي ان كل زيادة 10 C° ,

تسبب مضاعفة قيمة k او رفع قيمته الى ثلاثة امثال ما كان عليه قبل ارتفاع درجة الحرارة حيث ان معادلة ارينوس لها صيغة بسيطة وهي :

$$k = A \exp \frac{E_a}{RT}$$

حيث A و E_a هما ثابتان مميزان للتفاعل , ويعرف A بعامل التردد و E_a طاقة التنشيط .

والتفاعل الذي له طاقة تنشيط عالية هو الذي تزداد سرعته بصورة كبيرة عند ارتفاع درجة الحرارة [21].

زيادة درجة الحرارة تجعل عدد التصادم بين الجزيئات أكثر , وبالتالي تصبح سرعة التفاعل اكبر.

- تتحلل الاطعمة نتيجة تفاعلات كيميائية بطيئة تسببها البكتيريا , تنخفض جميع التفاعلات الكيميائية عند التبريد , لذا تحفظ الاطعمة عند درجة حرارة منخفضة لتأخير تلفها. [22]

II-5-4- تأثير المحفزات:

الحفاز مادة تزيد من سرعة التفاعل الكيميائي دون ان تستهلك , يوفر الحفاز مساراً بديلاً للطاقة ويكون الحفاز فعلاً في تكوين معقدات منشطة بديلة تحتاج الى طاقة تنشيط اقل [22].

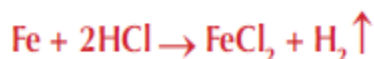
مثال على ذلك اضافة بيكربونات الصوديوم (عامل مساعد) الى الصابون مع القليل من الماء الساخن يزيد في كثافة الرغوة و يساعد في زيادة فعالية ازالة البقع.

وكذلك بالنسبة للإنزيمات الفعالة التي لها دور في هضم وتفكك الاطعمة في الجهاز الهضمي .

II-5-5 مساحة سطح المادة المعرضة للتفاعل :

كلما زادت مساحة السطح المعرض للتفاعل تزداد سرعة التفاعل [23]

عند وضع حمض الهيدروكلوريك في كأسان ووضع في الأول قطع حديد وفي الأخرى برادة حديد نلاحظ أن معدل تفاعل حمض الهيدروكلوريك مع برادة الحديد أسرع لزيادة مساحة السطح المعرض للتفاعل لذلك ينتهي التفاعل في حالة المسحوق في وقت أقل من قطعة الحديد.



II-6-1 طرق التجريبية لتعيين سرعة التفاعل :

ذكرنا أنه عند حدوث التفاعل الكيميائي يتناقص تركيز المواد المتفاعلة ويزداد تركيز المواد الناتجة مع الزمن ، وأن سرعة التفاعل يمكن تحديدها عند أي لحظة من أخذ ميل المنحني الذي يمثل تغيرات تركيز إحدى المواد المتفاعلة أو الناتجة عند تلك اللحظة . إذن لتحديد السرعة يجب أن نحدد أولاً منحني تغير تركيز مادة متفاعلة أو الناتجة مع الزمن ، وحيث إن التفاعلات الكيميائية تترافق بتأثيرات حرارية مما يغير من درجة حرارة جملة التفاعل لذلك يجب أن تتم دراسة حركية التفاعل عند درجة حرارة ثابتة ، لهذا تدرس التفاعلات في منظم حراري عند درجة الحرارة المطلوبة. يتم تحديد تغير تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة عن التفاعل وبالتالي سرعة التفاعل بعدة طرائق ، نذكر من هذه الطرق مايلي: [1]

II-6-1- طرق أخذ العينات: Sampling methods:

يمكن أن تتم بإحدى الطريقتين التاليين :

II-6-1-1- أخذ العينات من المزيج التفاعل :

توضع كميات مناسبة من كل مادة في وعاء مستقل في منظم حراري عند دراجة معينة ، وبعد الوصول إلى التوازن الحراري تضاف إلى بعضها مع المزيج الجيد وتشغل الميقاتية ، حيث تعتبر انتهاء الإضافة بداية الزمن ، ثم يؤخذ في أزمنة مختلفة بواسطة ماصة درجة حرارتها مماثلة لدرجة حرارة حمام المنظم كمية محدد من مزيج التفاعل ، ويجمد التفاعل إما بالتبريد المفاجئ أو بإضافة مادة تتفاعل بسرعة مع إحدى المواد المتفاعلة ، ثم يحلل كيميائياً وغالباً بالطريقة الحجمية . تستخدم هذه الطريقة بشكل واسع لدراسة التفاعلات التي تتم بالقرب من درجة حرارة الغرفة نذكر من الأمثلة المهمة تفاعل الحلمهة القلوية للاستيريات عند الدرجة 25°C : [1]

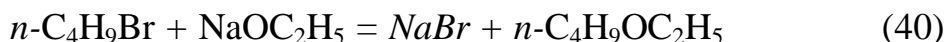


حيث يتتبع التفاعل بتتبع تغير تركيز NaOH ، وذلك بأخذ كمية محددة (5 mL) بواسطة ماصة من مزيج التفاعل بعد زمن معين (10 min) وتوضع في كمية معينة من محلول حمض كلور الماء معلوم النظامية بدقة الذي يوقف التفاعل ، إذ يتفاعل هيدروكسيد الصوديوم غير المتفاعل مباشرة مع الحمض ، ويعاير الحمض المتبقي مع محلول قلوي قياسي (المعايرة العكسية) ويحسب تركيز هيدروكسيد الصوديوم غير المتفاعل بسهولة بتطبيق قانون مور . تُكرر العملية بعد فترات زمنية محددة ويُحسب تركيز NaOH غير المتفاعل في كل مرة . ثم يُرسم منحني تغير تركيز NaOH بدلالة الزمن . [1]

II-6-1-1- طريقة الأنابيب الملحومة (Sealed tube method) :

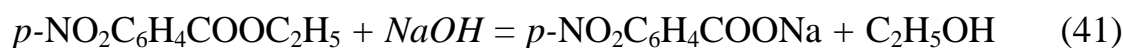
تستخدم هذه الطريقة على نطاق واسع من أجل التفاعلات التي تتم عند درجات مرتفعة نوعاً ما ($60 - 90^{\circ}\text{C}$) . يحضر مزيج التفاعل عند الدرجة العادية ثم يؤخذ منه كميات متساوية (5 mL) في أنابيب اختبار صغيرة (من 10 إلى 15 أنبوب) ، وتغلق الأنابيب بشكل جيد أو تلحم ، وتوضع في حمام المنظم حرارياً عند درجة حرارة التفاعل المطلوبة في الوقت ذاته ، وبعد دقائق عدة وعندما يحدث التوازن الحراري يؤخذ أحد الأنابيب ويبرد فجائياً بالماء المثلج وفي هذه اللحظة تشغل الميقاتية ويعد ذلك

مبدأ للزمن ، وتعابير محتويات الأنبوب ويعد التركيز المعين لإحدى المواد المتفاعلة هو التركيز الأولي . بعد أزمنة مناسبة تخرج الأنابيب بالتناوب ويجمد التفاعل وتعابير بالطريقة عينها كما في الأنبوب الأول ونحدد تغير التركيز بدلالة الزمن. نذكر من الأمثلة الهامة التفاعل بين بروميدن – بوتيل مع إيتوكسيد الصوديوم التالي: [1]



والذي يتم عند الدرجة 60°C. حيث يبرد الأنبوب في ماء مثلج ثم يكسر في كمية من حمض الأزوت الممدد ، ويعاير البروميد الموجود في المزيج والنتاج عن NaBr بنترات الفضة. [1]

كما يمكن استخدام هذه الطريقة من أجل التفاعلات التي تتم عند الدرجة العادية وفي هذه الحالة تُبرد الأنابيب بوضعها في مزيج من الأسيتون والتلج الجاف الذي يُعطي درجة حرارة 60°C ، فيقف التفاعل تماماً، كما في التفاعل التالي :



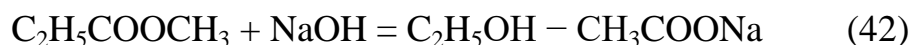
حيث تكسر الأنابيب في كمية محدد من حمض كلور الماء معلوم النظامية ، ويعرف تركيز NaOH غير المتفاعل بالمعايرة العكسية ، كما في الطريقة الأولى ، ونرسم تغير تركيز NaOH المتبقي بدلالة الزمن. [1]

II-6-2- طرائق القياسات المستمرة: (Continuous methods)

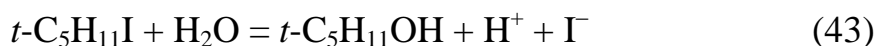
تحدد في هذه الطرائق التغير في خاصية فيزيائية مناسبة دون أخذ أي عينة من المزيج المتفاعل، ونذكر منها مايلي: [1]

II-6-2-1- قياس الناقلية الكهربائية: (conductometry)

تستخدم هذه الطريقة بشكل واسع عندما يتضمن التفاعل تغيرا في عدد الشوارد أو استبدال بأخرى مختلفة كثيرا في الناقلية الكهربائية، حيث يمكن اعتبار الناقلية الكهربائية متناسبة مع درجة سير التفاعل وذلك عندما تكون المحاليل ممددة بشكل كاف. فمثلا في تفاعل التصبن التالي الذي يتم عن الدرجة العادية: [1]



تكون الناقلية الكهربائية في البداية عائدة إلى هيدروكسيد الصوديوم كامل التشرذ ، وعند سير التفاعل تتناقص الناقلية الكهربائية لمزيج مع الزمن إذ تستبدل الشاردة OH⁻ عالية الناقلية الكهربائية بشاردة الخلات منخفضة الناقلية ، وهكذا يمكن تتبع تغير الناقلية الكهربائية (خاصة جمعية) لمزيج التفاعل بدلالة الزمن . بينما في تفاعل حممة يوديد تريت – بنتيل: [1]



تزداد الناقلية الكهربائية لمزيج التفاعل مع الزمن لأنه تنتج عن التفاعل الشوارد H^+ (عالية الناقلية) و

I.

يجب عند استخدام هذه الطريقة أن نجعل التفاعل يسير نحو التمام، أي عند زمن لا نهائي، ويمكن انجاز ذلك برفع درجة الحرارة التفاعل، وذلك حتى نحصل على إسهام الناقلية الكهربائية للمواد الناتجة بالكامل. إذا كانت ناقلية مزيج التفاعل في بداية التفاعل $t=0$ مساوية C_0 ، وفي اللحظة t مساوية C_t ، في نهاية التفاعل C_∞ ، فإن كمية التفاعل في اللحظة t تتناسب مع $C_t - C_0$ وكمية التفاعل الكلي تتناسب مع $C_\infty - C_0$ ، ومن ثم فإن الكسر من التفاعل عند اللحظة t يكون مساويا: $[1].(C_t - C_0) / (C_\infty - C_0)$

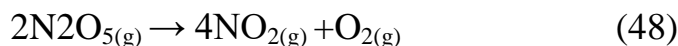
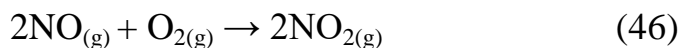
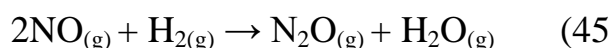
II-2-2-6-2- الطريقة الاستقطابية (Polarimetry):

تستخدم هذه الطريقة عندما يتضمن التفاعل مواد فعالة ضوئيا. تقوم هذه الطريقة على قياس زاوية دوران مستوي الضوء المستقطب لمزيج التفاعل. تتمتع هذه الطريقة بأهمية تاريخية إذ استخدمها ويلهلم عام 1850 لدراسة تفاعل حلمهة السكاروز (يمين الدوران). وحيث إن وسط حمضي إلى غلوكوز (يمين الدوران) وفركتوز (يساري الدوران). وحيث إن زاوية الدوران خاصة جمعية مثل الناقلية الكهربائية فإنه يحدد زاوية في اللحظة $t=0$ ، α_0 ، وزاوية الدوران في اللحظة t ، α_t ، عند زمن لا نهائي (تمام التفاعل)، α_∞ ، ويكون الكسر من التفاعل في اللحظة t مساويا إلى [1]:

$$(\alpha_t - \alpha_0) / (\alpha_\infty - \alpha_0)$$

II-2-2-6-3- قياس الضغط:

تستخدم هذه الطريقة عند وجود غازات ويحدث تغير في عدد المولات الغازية، عند حجم ثابت ودرجة حرارة ثابتة، كما في التفاعلات التالية: [1]



وحيث إن الضغط خاصة جمعية فإنه يحدد الضغط في اللحظة $t=0$ ، P_0 ، وفي اللحظة t ، P_t وعند انتهاء التفاعل، P_∞

ويكون الكسر من التفاعل مساويا إلى: $[27](P_t - P_0) / (P_\infty - P_0)$

تكمّن أهمية استخدام الطرائق التي يعتمد على قياس خاصة جمعية في كونه موجودا في كل لحظة : [1]

$$\frac{P_0 - P_\infty}{P_t - P_\infty} = \frac{[A]_0 - [A]_\infty}{[A]_t - [A]_\infty} \quad (49)$$

حيث تمثّل P الخاصة الجمعية (ناقلية كهربائية أو زاوية الدوران أو الضغط) و [A] تركيز المادة المتفاعلة، وهذه العلاقة عامة تمكن من تحديد مرتبة التفاعل للتفاعلات التامة والمتفاعلات ، العكوسية حيث يكون $[A]_0 = 0$ في التفاعلات التامة وتساوي التركيز التوازني للمادة A في العكوسية، كما سنرى في فقرات لاحقة. [1]

إذا تم التفاعل تحت ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة يمكن تتبع التفاعل بقياس تغيرات الحجم. [1]

II-6-2-4- الطرق الطيفية (Spectrophotometry) :

تقوم هذه الطرق على قياس شدة الضوء النافذ أو الممتص من محلول مزيج التفاعل عند أطوال موجية معينة. نحدد أولا الأطوال الموجية التي تكون عندها الامتصاصية أكبر ما يمكن لكل من المواد الداخلة والنااتجة ، ونختار طول الموجة لمادة واحدة. عند سير التفاعل تتناقص الامتصاصية إذا اختير طول الموجة الموافق للمادة الناتجة. نذكر من الأمثلة على استخدام الطريق الطيفية تفاعل ميتيل ساليسيلات مع فلوي: [1]



إذ إن الشكل الأساسي لميتيل ساليسيلات يمتص بقوة في المجال الأشعة فوق البنفسجية من لطيف، وتكون الامتصاصية عظمى عند طول الموجة 332 nm ، بينما شاردة الساليسيلات الناتجة تكون امتصاصيتها العظمى عند طول الموجة 305nm، وتكون امتصاصية الميتانول مهملة. يمكن تتبع التفاعل بقياس التناقص في الامتصاصية عند طول الموجة 332nm، وبما أن الامتصاصية تتناسب مع التركيز فإنه يمكن بسهولة معرفة التركيز من رسم المنحني القياسي لتغير امتصاصية المادة المتفاعلة مع التركيز. [1]

II-6-2-5- الطريقة الكمونية (Potentiometry) :

تعتمد هذه الطريقة على قياس القوة المحركة لمحلول جملة التفاعل بغمس مسرى بلاتيني والمسرى الشاهد في المزيج التفاعل، ويتتبع تغير القوة المحركة مع الزمن. نذكر من الأمثلة على هذه الطريقة التفاعل بين الفينول والبروم: [1]



وحيث إن الناتج يحوي على الشاردة Br^- والتي يزداد تركيزها مع الزمن فإن القوة المحركة الكهربية للخلية تعتمد فقط على $[Br^-]$. [1]

يتغير كمون مسرى الهيدروجين والمسرى الزجاجي للمحاليل الممددة خطيا مع $[H^+] \log$ مع pH المحلول، وهذا هو أساس الطرق الإلكترونية كيميائية لقياس pH. لذلك يمكن تتبع سير التفاعلات التي تترافق بتغير في $[H^+]$ أو $[OH^-]$ بقياس تغيرات pH المحلول مع الزمن. [1]

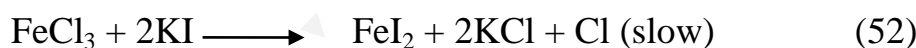
هناك طرق أخرى نذكر منها قياس التمدد الحجمي، وخاصة للمحاليل المركزة، والطريقة المسعرية والطنين المغناطيسي النووي (NMR)... الخ. [1]

II-7-7- طرق تعيين رتبة التفاعل :

II-7-7-1- طريقة العزل لأستوالد ostwald's isolation method :

تستخدم هذه الطريقة في دراسة التفاعلات المعقدة و التي تحتوي على أكثر من مادة متفاعلة. وفيها تستخدم تركيزات أعلى بكثير من كل المواد المتفاعلة باستثناء المادة المراد تحديد رتبة التفاعل بالنسبة لها. ويمكن اتباع طريقة اتباع نصف العمر لتعيين الرتبة بالنسبة لهذه المادة. وتكرر العملية لكل المواد المتفاعلة حتى الحصول على الرتبة الكلية للتفاعل. [24]

مثال: درست حركية أكسدة أيون اليوديد بأيون الحديدك وفق المعادلة الكيميائية الآتية :



تبين الميكانيكية أن أيون الحديدك يختزل وتنطلق ذرة كلور في خطوة بطيئة slow ، يتبعها أكسدة اليوديد وخروج اليود في خطوة سريعة fast. ويحتاج إتمام التفاعل إلى حدوث الخطوة البطيئة مرتين. [24]

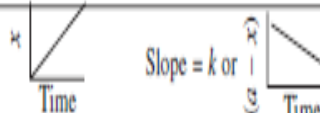
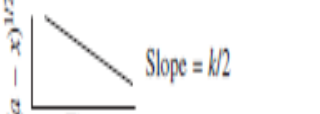
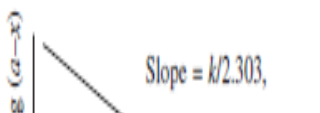
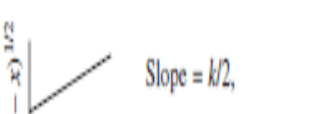
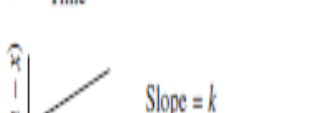

II-7-7-2- طريقة التكامل Method of integration :

في هذه الطريقة، معادلات المعدل المختلفة في أشكالها المتكاملة (معطى في الجدول 1). كمية المادة المتفاعلة a-x أو المنتج x في أوقات مختلفة يتم تحديد فترات t أولا بشكل تجريبي. ثم قيم x و a-x ويتم إدخال الوقت في معادلات المعدل المختلفة وقيمة المعدل ثابت k يحسب على فترات زمنية مختلفة. المعادلة تشير القيمة الثابتة لثابت المعدل في فترات زمنية مختلفة هي نفسها في المعادلة k. [25]

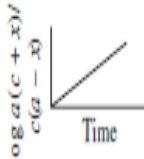
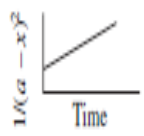
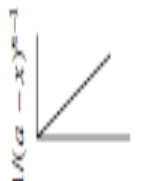
$$K = \left\{ \frac{1}{2ta - x} - \frac{1}{a} \right\} \quad (54)$$

سيكون ترتيب التفاعل 2. وبالتالي ، هذه هي الطريقة التجربة ويمكن أن تكون كذلك تستخدم للتفاعلات المتجانسة البسيطة. [25]

الجدول رقم II-1: معادلات المعدل التفاضلي ومعادلات المعدل المتكامل المقابلة وثوابت المعدل للتفاعلات المتنوعة

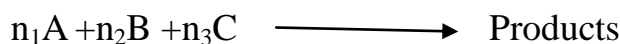
Reaction	Order	Differential equation	Integral equation	$t_{1/2}$	Units of k	Nature of plot
$A \xrightarrow{k} \text{Product}$ (a)	0	$\frac{dx}{dt} = k$	$k = \frac{x}{t}$	$\frac{a}{2k}$	$\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$	 Slope = k or $\frac{x}{t}$ Intercept = a
$A \xrightarrow{k} \text{Product}$ (a)	1/2	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{1/2}$	$k = \frac{2}{t} [a^{1/2} - (a-x)^{1/2}]$	$\frac{0.586}{k} a^{1/2}$	$\text{mol}^{1/2} \text{dm}^{-3/2} \text{s}^{-1}$	 Slope = $k/2$ Intercept = $a/2$
$A \xrightarrow{k} \text{Product}$ (a)	1	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$	$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a-x)}$	$\frac{0.693}{k}$	s^{-1}	 Slope = $k/2.303$, Intercept = $\log a$
$A \xrightarrow{k} \text{Product}$ (a)	3/2	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{3/2}$	$k = \frac{2}{t} \left(\frac{1}{(a-x)^{1/2}} - \frac{1}{a^{1/2}} \right)$	$\frac{0.828}{ka^{1/2}}$	$\text{mol}^{-1/2} \text{dm}^{3/2} \text{s}^{-1}$	 Slope = $k/2$, Intercept = $\frac{1}{a^{1/2}}$
$A + B \xrightarrow{k} \text{Product}$ (a)	2	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$	$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} \right)$	$\frac{1}{ka}$	$\text{mol}^{-1/2} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$	 Slope = k Intercept = $\frac{1}{a}$
$A + B \xrightarrow{k} \text{Product}$ (a) (b)	2	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b+x)$	$k = \frac{2.303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$	-	$\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$	 Passing through the origin, Slope = $\frac{k(a-b)}{2.303}$

(Contd.)

Reaction	Order	Differential equation	Integral equation	$t_{1/2}$	Units of k	Nature of plot
$A + B \xrightarrow{k}$ Autocatalytic Product	2	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(c+x)$	$k = \frac{2.303}{t(a+c)} \log \frac{a(c+x)}{c(a-x)}$	-	$\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$	 Passing through the origin, Slope = $\frac{k(a+c)}{2.303}$
$A + B + C \xrightarrow{k}$ Product	3	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$	$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right)$	$\frac{3}{2ka^2}$	$\text{mol}^{-2}\text{dm}^6\text{s}^{-1}$	 Slope = $2k$, Intercept = $\frac{1}{a^2}$
$A + B + C \xrightarrow{k}$ Product	3	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)(c-x)$	$k = \frac{2.303}{t(a-b)(b-c)(c-a)} \left(\begin{aligned} & (b-c) \log \frac{a}{(a-x)} \\ & + (c-a) \log \frac{b}{(b-x)} \\ & + (a-b) \log \frac{c}{(c-x)} \end{aligned} \right)$	-	$\text{mol}^{-2}\text{dm}^6\text{s}^{-1}$	
$2A + B \xrightarrow{k}$ Product	3	$\frac{dx}{dt} = \frac{k(a-2x)^2}{(b-x)}$	$\frac{1}{t} \left(\begin{aligned} & \frac{1}{2b-a} \\ & \times \left\{ \frac{1}{(a-2x)} - \frac{1}{a} \right\} \\ & + \frac{1}{(2b-a)^2} \\ & \times \log \frac{b(a-2x)}{a(b-x)} \end{aligned} \right)$	-	$\text{mol}^{1/2}\text{dm}^{-6}\text{s}^{-1}$	
$A + B + C + \dots \xrightarrow{k}$ Product	$n \geq 2$	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$	$\frac{1}{(n-1)Ka^{n-1}} \times \left(\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right)$	$\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)Ka^{n-1}}$	$\text{mol}^{1-(n-1)}\text{dm}^{3(n-1)}\text{s}^{-1}$	 Slope = $(n-1)k$, Intercept = $\frac{1}{a^{n-1}}$

II-7-3- الطريقة التفاضل Differential method:

في هذه الطريقة التي استعملها فانت هوف لا نتعامل مع المعادلات التكاملية ولكن مع صورها التفاضلية مباشرة ومن الضروري في هذه الحالة الحصول على التغيير في التركيز مع التركيز الأولى وليس مع الزمن. ففي التفاعل: [26]



$$\frac{dx}{dt} = kC_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} \cdot C_C^{n_3} \quad (55)$$

فإن كانت التركيزات الأولية للمواد A , B , C هي a , b , c على التوالي فإن :

$$\frac{dx}{dt} = ka^{n_1} \cdot b^{n_2} \cdot c^{n_3}$$

وإذا أجرينا تجربتين ثبتنا فيهما كل من c , a , وغيرنا b من b₁ إلى b₂ نحصل على: [26]

$$(dx/dt)_1 = (ka^{n_1} \cdot c^{n_3}) b_1^{n_1} \quad (56)$$

$$(dx/dt)_2 = (ka^{n_1} \cdot c^{n_3}) b_2^{n_2} \quad (57)$$

وبقسمة المعادلتين :

$$\frac{(dx/dt)_1}{(dx/dt)_2} = \left(\frac{b_1}{b_2} \right)^{n_2} \quad (58)$$

بأخذ اللوغاريتمات نحصل على قيمة n₂ :

$$n_2 = \frac{\log(dx/dt)_1 - \log(dx/dt)_2}{\log b_1 - \log b_2} \quad (59)$$

وتؤخذ قيمة المثبت (dx/dt) بأنها تساوي النسبة بين الفروق المحددة المقابلة لها (x/t) وبنفس الطريقة بتغيير التركيز الأولى للمادتين الأخرتين يمكن تعيين كل n_a , n_c وتكون الرتبة الكلية للتفاعل: [26]

$$n = n_a + n_b + n_c \quad (60)$$

II-7-4- الطريقة المحاولة Method of Trial:

تتضمن هذه الطريقة تعويض قيم التراكيز عند فترات زمنية مختلفة في المعادلات المتكاملة للتفاعلات بمختلف رتبها سواء الرتب الأولى والثانية والثالثة وأخيرا الرتبة صفر، والمعادلة التي تعطي قيمة أكثر

ثبوتية لثابت السرعة k عند فترات زمنية متعددة ستكون هي الأكثر قربا من الرتبة الصحيحة للتفاعل [21].

ويمكن عرض نتائج التجارب الحركية للتفاعلات فمثلا إذا أردنا معرفة رتبة تفاعل فيه المواد المتفاعلة متساوية التركيز البدائي نتبع ما يلي :

نرسم البيان بين $\ln \frac{[A]}{[A]_0}$ مقابل الزمن t وإذا حصلنا على خط مستقيم فإن التفاعل هو من الرتبة الأولى وإن لم يكن نرسم آخر بين $\frac{1}{[A]}$ مقابل الزمن t فينبغي أن نحصل على خط مستقيم ليثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية. وعكس ذلك نجرب الرسم بين $\frac{1}{[A]^2}$ مقابل الزمن t الذي سيعطي خطا مستقيما إذا كان التفاعل من الرتبة الثالثة .

أما إذا أردنا معرفة كون تفاعل ما هو من الرتبة صفر فهنا نرسم بيانيا بين $[A]$ مقابل الزمن t وسنحصل على خط مستقيم. [21]

II-7-5- الطريقة نصف العمر Hahf-life method :

تعرف فترة نصف العمر لأي تفاعل بأنها الزمن اللازم لكي ينخفض تركيز المادة المتفاعلة إلى نصف قيمته الأولية أو الزمن اللازم لإتمام التفاعل. [26]

ويمكن تعريف فترة نصف العمر (وهو شائع في الكيمياء الإشعاعية) بأنه الزمن اللازم لتفاعل (أوتفكك) نصف كمية المادة الداخلة في التفاعل (نصف تركيز المادة المتفاعلة) ويأخذ الرمز $(t_{1/2})$. [7]

المراجع بالعربية :

- [1] الدكتور محمد نصوح عليا ,حركية التفاعلات الكيميائية, كلية العلوم جامعة حلب ص(15-28), (2013/2012).
- [3] أ.د حسن احمد شحاتة ,أ. د محمد فكري الهادي ,الحركية الكيميائية وميكانيكية التفاعلات, كلية العلوم – جامعة الازهر , ص 20, 2002 .
- [5] أ.د. بسناء طاهر عرب , الكيمياء الفيزيائية (حركية), كلية العلوم للبنات - جامعة الملك عبد العزيز, صفحة 4-5 , 1432 هـ .
- [5] د . عمر بن عبد الله الهزازي , قوانين سرعة التفاعل , الصفحة4, ص (18) و ص (384).
- [10] مجلة " تعرف على الكيمياء "
- [11] د. عمر بن عبد الله الهزازي ,التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه, ص 158
- [14] د. عمر بن عبد الله الهزازي , تجارب في الكيمياء الحركية والحفز "دراسة حركية تفاعل ثنائي الرتبة " , ص (2-7).
- [15] د. عمار هاني الدجيلي , د.نوري يوسف خليفة ,الكيمياء الحركية ,كلية التربية, 1988.
- [16] د. صفاء العمري , د. نوري يوسف خليفة ,الكيمياء الفيزيائية, 1989.
- [17] محاضرات الكيمياء الفيزيائية , اعداد الاساتذة (أ.د ظافر تموين عجيل ,م.د.سندس هادي ميرزا , أ.م.د. احمد محمد عباس ,م.د. منى عبد الرسول كاظم),كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم للمرحلة الثالثة , 2020.
- [18] ظافر شعلان الطويراني ,سرعة التفاعلات الكيميائية, ص 22.
- [19] راجع شعبان , سرعة التفاعلات , " موقع المناهج الإماراتية almanahij.com " , ص 246 , 251.
- [20] عماد حمدي احمد , سرعة التفاعلات الكيميائية, 2017/2018, ص 11.
- [21] محمد مجدي واصل ,اسس الكيمياء الحركية , كلية العلوم –جامعة الازهر , 2006 , ص (55-54) و ص 117-125 .
- [23] رقية علي الحسيني ,سرعة التفاعلات الكيميائية" العوامل المؤثرة في السرعة التفاعل الكيميائي " .
- [24] أساسيات الكيمياء الفيزيائية الطبعة (1429هـ). (ص9)

[26] الكيمياء الحركية والكهربائية محمد مجدي عبد الله واصل ، الطبعة الأولى (1425هـ-2004م) /دار النشر الجامعات -القاهرة- جمهورية مصر العربية.(ص48)

المراجع بالأجنبية:

[2] Upper saddle Rive ,New Jersey :Pearson Education,2004,131-134,ISBN 0-536-73157-8

[4] Dr .Saliha BOURANENE ,"Cours pour la troisième année Licence" ,Génie des procédés ,p8 ,2015 .

[6] Dr. Abdelrazig Elneel, Faculty of Science - Dep. Of Chem., *King Saud University* , p 20- 22-23-24-25-33

[8] Marie-Paule Bassez ;<http://chemphys.u-strasbg.fr/mpb> .

[12] Cécile VANHAVERBKE ,cinétique chimique ,Université Joseph Fourier De Grenoble , Année 2011/2012 , page 36-37 .

[13] Ourida MOHAMMEDI ,cinétique chimique cours , Université paris ,page 34-35-36-37,2017

[22] Al jaziraFootball Academy - Mr. Samy Abu elela, chem4sami.blogspot.co 2014

[25] -Santosh K. upadhyay : chemical kinetics and Reaction Dynamics. Departement of chamistry , Harcourt Buther Technological Instite Kanpur - 208002 India p 30-33

الفصل الثالث
الكيمياء الحركية للتفاعلات
المركبة والمعقدة

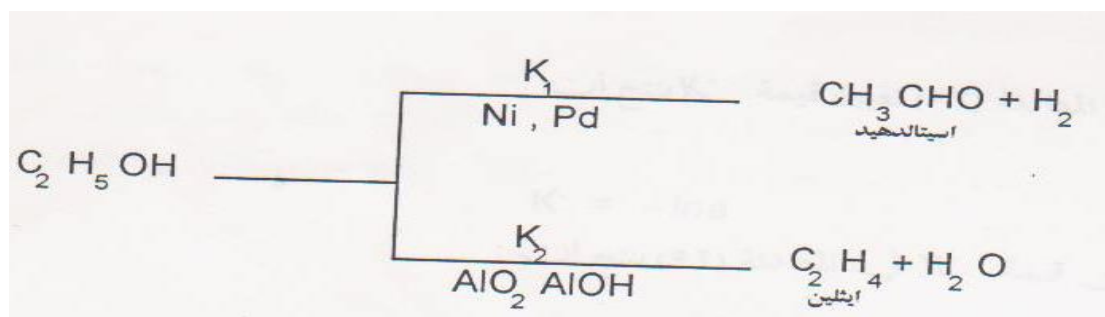
III- الكيمياء الحركية للتفاعلات المركبة :

III-1 التفاعلات المركبة :

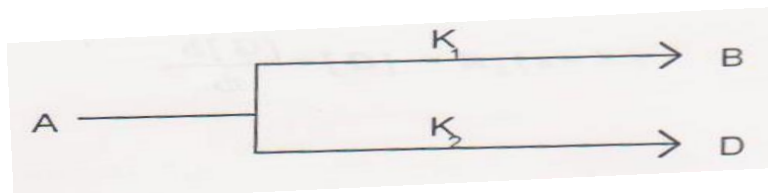
III-1-1 التفاعلات المتوازية :

تحدث التفاعلات المتوازية أو الجانبية عندما تتفكك مادة أو تتفاعل بأكثر من طريقة مما يؤدي إلى تكوين نوعين أو أكثر من المواد الناتجة وهذه تشمل تفاعلات الإحلال التي تؤدي إلى تكوين عدد من المركبات المتشابهة في التركيب الكيميائي مع اختلاف في الخواص والتي تعرف باسم المماثلات أو المتشاكلات isomers فعند نترجة كلوروبنزين يتم الحصول على ثلاثة أنواع من نيتروكلوروبنزين وكل واحد منها له سرعة تكوين تختلف عن الأخرى وهذه الأنواع هي : أورثو - ميتا - بارانيتروكلوروبنزين.[1]

كذلك الكحولات من الممكن أن تفقد جزيئاً من المادة وتعطي الأوليفينات أو تفقد جزءاً من الهيدروجين وتعطي الالدهيدات كما في المعادلة الآتية:[1]



وبالاختيار المناسب للحافز المنشط ودرجة الحرارة يمكن أن تكون سرعة أحد المكونات أسرع من الآخر، وفي هذه الحالة تعتمد كمية الناتج لكل منهما على سرعة التفاعل النسبية ، وهذه إحدى مميزات دراسة حركية التفاعلات الكيميائية حيث تساعد على معرفة أي من النواتج سيكون الغالب، وبذلك يمكن توجيه التفاعل للحصول على نواتج معينة ، وفي هذه الحالة التي يتغلب فيها أحد التفاعلات على التفاعلات الأخرى التي تكون أكثر بطئاً، فإنه يصبح هو الناتج الغالب تسمى هذه بالتفاعلات المتنافسة (Competing Reactions) وهذه كثيرة الحدوث ولا سيما في الكيمياء العضوية.



ومن أبسط حالات التفاعلات المتوازية أن يكون التفاعلات من الدرجة الأولى، ويمكن وضع معادلة التفاعل على النحو التالي : [1]

ولإيجاد معادلة سرعة التفاعل نفترض أن ليس هناك أي تفاعلات عكسية فإذا كان التركيز الابتدائي للمادة a هو A نجد أن [1]:

$$dx / dt = K_1 (a - x) + K_2 (a - x) \quad (1)$$

$$\therefore dx / dt = (K_1 + K_2) (a - x)$$

بفصل المتغيرات في المعادلة السابقة :

$$\therefore dx / (a - X) = (K_1 + K_2) dt \quad (2)$$

بتكامل المعادلة (2) نحصل على :

$$- \ln (a - x) = (K_1 + K_2) t + K \quad (3)$$

بالتعويض في المعادلة (3) تعيين قيمة K' ينتج أن :

$$K = - \ln a$$

بالتعويض عن قيمة K' في المعادلة (3) ينتج أن :

$$\ln a - \ln (a - x) = (K_1 + K_2) t$$

$$\therefore K_1 + K_2 = 1 / t \ln a / (a - x) \quad (4)$$

ولما كان معدل تكوين المادة B هو :

$$d [B] / dt = [B] = K_1 (a - x)$$

ومعدل تكوين المادة D هو :

$$d [D] / dt = [D] = K_2 (a - x)$$

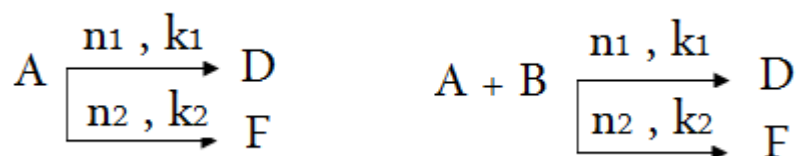
$$d [B] / d [D] = K_1 / K_2 = [B] / [D] \quad \text{ثابت} = \text{تركيز المادة}$$

أي أن النسبة بين التركيز المادة B إلى تركيز المادة D في أي لحظة يساوي مقدار ثابت بشرط أن تكون درجة التفاعل واحدة بالنسبة للمواد الناتجة . [1]

هناك نوعان من التفاعلات المتوازية نذكر مايلي :

III-1-1-1 التفاعلات المتوازية التوأمية :

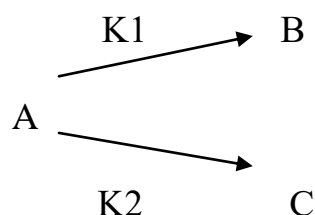
تكون فيها المواد المتفاعلة كلها مشتركة في التفاعلات المتوازية، وفيها تتبع سرعة التحول مادة فعالة وحيدة أو مزيجا ستيكومتريا. [2]



سنركز على الحالات البسيطة فقط والتي تكون جميع التفاعلات المتوازية لا عكسية، وسنكتفي بالحالات التالية: [3]

III-1-1-1-1 التفاعل المتوازي التوأمي بخطوات من المرتبة الأولى :

عندما يحدث التفاعل في اتجاهين فقط وليس هناك في بداية التفاعل إلا المادة المتفاعلة A:



يكون معدل اختفاء المادة المتفاعلة هو :

$$-d(A)/dt = k_1(A) + k_2(A) = k_T(A) \quad (5)$$

حيث $K_T = K_1 + K_2$ ، ويعطي تكامل هذه العلاقة مايلي :

$$\ln \frac{(A)_o}{(A)} = (K_1 + K_2)t = K_T t \quad (6)$$

ومنه يكون (A) عند أي زمن هو :

$$(A) = (A)_o e^{-(K_1+K_2)t} = (A)_o e^{-K_T t} \quad (3)$$

نلاحظ أن العلاقة (3) تمثل علاقة تفاعل مرتبة أولى تام، ولكن ثابت سرعته يساوي مجموع ثابتي السرعة للتفاعلين المتوازنين، $K_T = K_1 + K_2$.

يكون تشكل المادة B في التفاعل الأول هو :

$$d(B)/dt = K_1(A) \quad (8)$$

وبالتعويض عن (A) وفق العلاقة (7-3) ينتج معنا :

$$\frac{d(B)}{dt} = K_1 (A)_0 e^{-K_1 t} \quad (9)$$

ويعطي تكاملها بعد العلم أن $(B)_0 = 0$ مايلي :

$$(B) = \frac{K_1 (A)_0}{K_T} (1 - e^{-K_1 t}) \quad (10)$$

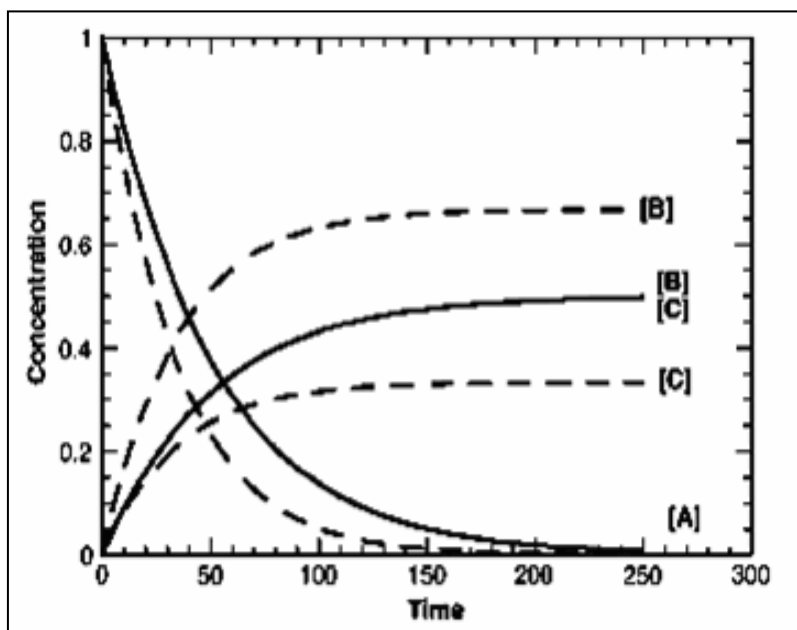
وبالمثل يكون تشكل المادة C في التفاعل الثاني هو $d(C)/dt = K_2 (A)$ وبالتعويض عن (A) وفق العلاقة (7-3) ينتج معنا :

$$(C) = \frac{K_2 (A)_0}{K_T} (1 - e^{-K_2 t}) \quad (11)$$

ونجد من العلاقة (10) و(11) أن :

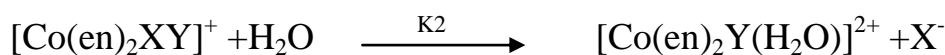
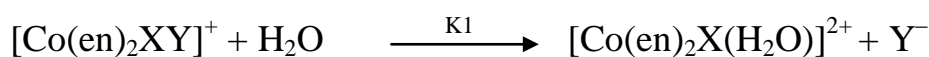
$$\frac{(B)}{(C)} = \frac{K_1}{K_2} \quad (12)$$

أي أن نسبة المادتين الناتجتين في تفاعل متوازي توأمي بفرعين تكون مساوية إلى نسبة ثابتي السرعة للتفاعلين المتوازيين، وبالتالي يمكن حساب K_1 و K_2 بسهولة. تتغير (A) وفق العلاقة (2) بشكل أسّي دوما تبعا لقيمة K_T بينما تكون تغيرات (B) و (C) تبعا لقيم K_1 و K_2 ، كما يوضح الشكل (1). [3].



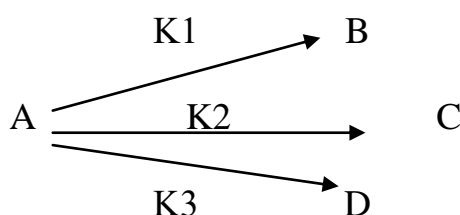
الشكل رقم III-1: تغيرات تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة لتفاعل متوازي من الرتبة الاولى عندما $K_1 = K_2$ (الخط المتصل) و $K_1 = 2K_2$ (الخط المنقط).

نذكر من الأمثلة المهمة على هذه الحالة حلقة المعقدات الحاوية على عدة مرتببات مثل :



حيث X و Y تمثل هالوجين أو هالوجين كاذب مثل CN^- و OCN^- و SCN^- .

إذا حدث التفاعل المتوازي التوأمي من المرتبة الأولى بثلاث خطوات مثل :



فإن سرعة اختفاء A تعطى بالعلاقة التالية :

$$-d(\text{A})/dt = (K_1 + K_2 + K_3)\text{A} \quad (K_T = K_1 + K_2 + K_3) \quad (13)$$

و تكاملها يكون :

$$\ln \frac{(\text{A})_0}{(\text{A})} = (K_1 + K_2 + K_3)t = K_T t \quad (14)$$

ومن ثم يكون تركيز A في أي زمن هو :

$$(\text{A}) = (\text{A})_0 e^{-(k_1+k_2+k_3)t} = (\text{A})_0 e^{-k_T t} \quad (15)$$

حيث $K_T = K_1 + K_2 + K_3$. ينتج B من التفاعل المتوازي الأول ويكون معدل تشكله كما في العلاقة (9) وتكاملها يعطى :

$$(\text{B}) = (\text{B})_0 + \frac{K_1(\text{A})_0}{K_T} (1 - e^{-K_T t}) \quad (16)$$

وعندما لا يوجد في بداية التفاعل إلا المادة المتفاعلة، أي $(\text{B})_0 = 0$ ، فإن هذه العلاقة تؤول إلى العلاقة (10)، أي :

$$(\text{B}) = \frac{K_1(\text{A})_0}{K_T} (1 - e^{-K_T t}) \quad (17)$$

وبالمثل يكون من أجل (C) و (D) وبافتراض أن $(\text{C})_0 = 0$ و $(\text{D})_0 = 0$ نحصل على ما يلي :

$$(C) = \frac{K_2(A)_0}{KT} (1 - e^{-Kmt}) \quad (18)$$

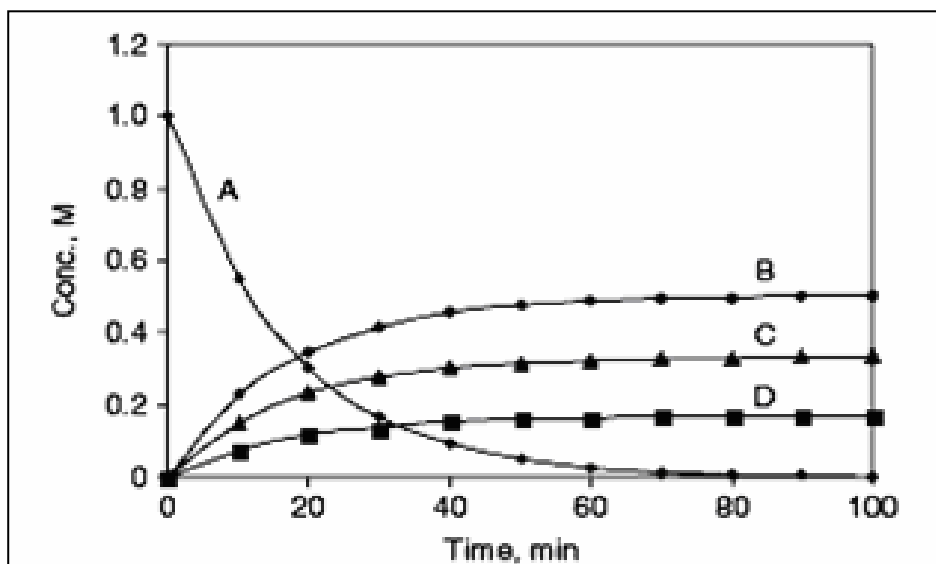
$$(D) = \frac{K_3(A)_0}{KT} (1 - e^{-Kmt}) \quad (19)$$

ونحصل من العلاقات (17) و (18) و (19) على ما يلي :

$$\frac{(C)}{(D)} = \frac{K_2}{K_3} \quad \text{و} \quad \frac{(B)}{(D)} = \frac{K_1}{K_3} \quad \text{و} \quad \frac{(B)}{(C)} = \frac{K_1}{K_2} \quad (20)$$

وبالتالي يمكن حساب ثوابت السرعة للتفاعلات المتوازية و K_1 و K_2 و K_3 بسهولة.

يوضح الشكل (2) تغيرات تراكيز A و B و C و D عندما $(A)_0 = 1.0 \text{ M}$ و $K_1 = 0.03 \text{ min}^{-1}$ و $K_2 = 0.02$ و $K_3 = 0.03$ وليس هناك مواد ناتجة في البداية.



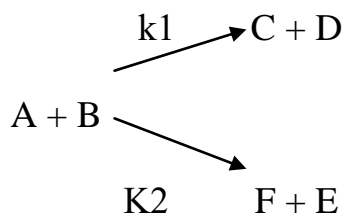
الشكل رقم III-2: يمثل تغيرات تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة لتفاعل متوازي ثلاثي الخطوة :

$$. K_3 = 0.03 \text{ و } K_2 = 0.02 \text{ و } K_1 = 0.03 \text{ min}^{-1} \text{ و } (A)_0 = 1.0 \text{ M}$$

ويجب التنكير أن $(A)_0 = (A) + (B) + (C) + (D)$ عند كل الأزمنة وأن نسبة التراكيز لنواتج التفاعل $(C):(B):(D)$ تكون مساوية إلى نسب ثوابت السرعة $K_3:K_2:K_1$ [3].

III-1-1-2 التفاعل المتوازي التوأمي من الرتبة الثانية :

إذا كان التفاعل المتوازي كما في التمثيل التالي :



ويفرض أن $(A)_0 = 0$ و $(B)_0 = 0$ وتراكيز المواد الناتجة الأولية معدومة، وبعد مرور زمن قدره يستهلك مقدار X من المادة A و B ويتشكل في التفاعل الأول كمية $X_1 M$ من المادتين C و D ، وفي التفاعل الثاني تتشكل كمية $X_2 M$ من المادتين F و E ، ويكون دوماً

$X = X_1 + X_2$ ، وتكون السرعة التفاعل من الشكل: [3]

$$-\frac{d(A)}{dt} = -\frac{d(B)}{dt} = \frac{d(C)}{dt} + \frac{d(D)}{dt} = K_1(A)(B) + K_2(A)(B) \quad (21)$$

$$-\frac{d(A)}{dt} = (K_1 + K_2)(A)(B) = K_T(A)(B) \quad (22)$$

$$\frac{dx}{dt} = K_T(a-x)(b-x) \text{ أو}$$

وتكاملها هذه العلاقة يكون من الشكل التالي :

$$K_T t = \frac{1}{(A)_0 - (B)_0} \ln \frac{(B)_0(A)}{(A)_0(B)} = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (23)$$

لاحظ أن هذه العلاقة مماثلة لعلاقة سرعة تفاعل من المرتبة الثانية التام إلا أن ثابت سرعته هو $K_T = K_1 + K_2$.

يكون تشكل المادتين C و F هو:

$$d(C)/dt = K_1(A)(B) \quad (24)$$

$$d(F)/dt = K_2(A)(B) \quad (25)$$

وينتج من العلاقة (24) و (25) ما يلي :

$$\frac{d(C)}{d(F)} = \frac{K_1}{K_2} \implies \frac{(C)}{(F)} = \frac{K_1}{K_2} \quad (26)$$

ومن المعادلتين (23) و (26) ويمكن إيجاد K_1 و K_2 .

إذا كانت $(A)_0 = (B)_0$ فإن العلاقة (22) تؤول إلى الشكل :

$$-\frac{d(A)}{dt} = (K_1 + K_2)(A)^2 = K_T(A)^2 \quad (27)$$

وتكاملها يكون من الشكل :

$$K_T t = (K_1 + K_2)t = \frac{1}{(A)} - \frac{1}{(A)_0} \quad (28)$$

وتصبح العلاقتان (23) و (26) بالشكل التالي :

$$d(F)/dt = K_2(A)^2 \quad , \quad d(C)/dt = K_1(A)^2 \quad (29)$$

ونسبة تراكيز المواد الناتجة بالفرعين تعطى أيضا بالعلاقة (21).

إذا كان التفاعلان الأول والثاني من المرتبة n (بشرط $n \neq 1$) فإن يكون :

$$-d(A)/(B) = dx/dt = (K_1 + K_2)(A)^n (K_T(A))^n \quad (30)$$

وتكاملها يكون من الشكل :

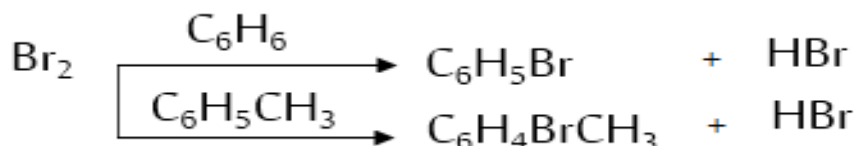
$$K_T t = \frac{1}{(n-1)} \left[\frac{1}{(A)} - \frac{1}{(A)_0} \right] \quad (31)$$

وتعطي أيضا نسبة تراكيز المواد الناتجة أيضا بالعلاقة (26).

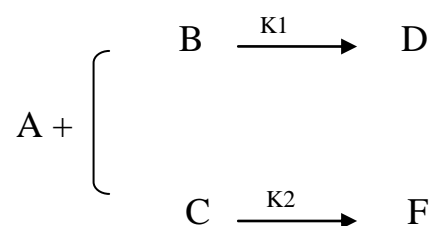
نلاحظ دوما أن مرتبة التفاعل المتوازي هي من مرتبة كل فرع ولكن ثابت سرعة التفاعل الكلي يساوي مجموع ثوابت سرعة التفاعلات المتفرعة بشرط أن تكون التفاعلات المتفرعة من المرتبة عينها. عندما تكون مراتب التفاعلات المتفرعة غير متساوية فإننا نحصل على علاقات أشد تعقيدا من العلاقات السابقة. [3]

III-1-1-2 التفاعلات المتوازية المتنافسة :

تحدث إذا كانت المواد المتفاعلة غير مشتركة بل جزء منها، وذلك كتفاعل البروم مع البنزن والتولوين حيث أن كلا من البنزن و التولوين يتنافسان على التفاعل مع البروم. [2]



إذا كان التفاعل المتوازي من الشكل :



وبفرض أنه لا يوجد في بداية التفاعل إلا المواد المتفاعلة بتراكيز أولية $(A)_0 = a$ و $(B)_0 = b$ و $(C)_0 = c$ ، فإنه في اللحظة t يتشكل من الناتج D مقدار y من التفاعل الأول ويستهلك في الوقت ذاته المقدار عينه من A و B ، ويتشكل من الناتج F المقدار z في التفاعل الثاني ويستهلك من A و C المقدار نفسه، ومن ثم تصبح التراكيز في اللحظة t كما يلي : $(B) = b - y$ و $(D) = y$ و $(F) = z$ و $(A) = a - x$ و $(C) = c - z$ حيث $x = y + z$. تعطى علاقة سرعة تشكل النواتج بالعلاقتين التاليتين [3]:

$$\frac{d(D)}{dt} = \frac{dy}{dt} = K_1(a - x)^n(b - y)^m = K_1(A)^n(B)^m \quad (32)$$

$$\frac{d(F)}{dt} = \frac{dz}{dt} = K_2(a - x)^{n'}(b - z)^{m'} = k_2(A)^{n'}(C)^{m'} \quad (33)$$

حيث تُمثل K_1 و K_2 ثابتي سرعة التفاعل الأول والثاني على التوالي، و n المرتبة الجزيئية للمادة A

و m المرتبة الجزيئية للمادة B من أجل التفاعل الأول، و n' المرتبة الجزيئية للمادة A و m' المرتبة الجزيئية للمادة C من أجل التفاعل الثاني. [3]

$$-\frac{d(A)}{dt} = \frac{dx}{dt} = K_1(A)^n(B)^m + K_2(A)^{n'}(C)^{m'} \quad (34)$$

نستطيع أن نكتب من العلاقات (26) و(27) و(28) كما يلي :

$$\frac{d(D)}{d(F)} = \frac{dy}{dz} = \frac{K_1}{K_2} (A)^{n-n'} \frac{(B)^m}{(C)^{m'}} \quad (35)$$

$$-\frac{d(A)}{d(D)} = \frac{dx}{dy} = \frac{K_1(A)^n(B)^m + K_2(A)^{n'}(C)^{m'}}{K_1(A)^n(B)^m} \quad (36)$$

$$-\frac{d(A)}{d(F)} = \frac{dx}{dz} = \frac{K_1(A)^n(B)^m + K_2(A)^{n'}(C)^{m'}}{K_2(A)^{n'}(C)^{m'}} \quad (37)$$

يمكن تبسيط الحالة بفرض أن $n = n'$ فتؤول العلاقات (29) و(30) و(31) الى الشكل التالي: [2]

$$\frac{d(D)}{d(F)} = \frac{dy}{dz} = \frac{K_1}{K_2} \frac{(B)^m}{(C)^{m'}} = \frac{K_1(b - y)^m}{K_2(c - z)^{m'}} \quad (38)$$

$$-\frac{d(A)}{d(D)} = \frac{dx}{dy} = \frac{K_1(B)^m + K_2(C)^{m'}}{K_1(B)^m} = \frac{K_1(b-y)^m + K_2(c-z)^{m'}}{K_1(b-y)^m} \quad (39)$$

$$-\frac{d(A)}{d(F)} = \frac{dx}{dz} = \frac{K_1(B)^m + K_2(C)^{m'}}{K_2(C)^{m'}} = \frac{K_1(b-y)^m + K_2(c-z)^{m'}}{K_2(c-z)^{m'}} \quad (40)$$

يمكن أيضا استنتاج حالات مختلفة وذلك تبعا للمراتب الجزئية m و m' ، ويوضح الجدول (1-3) الشكل التكاملي للعلاقة (38) وفقا للمراتب m و m' .

الجدول رقم III-1: الشكل التكاملي للعلاقة (38).

الشكل التكاملي	m'	m
$\ln \frac{(B)_o}{(B)} = \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{(C)_o}{(C)}$	1	1
$\ln \frac{(B)_o}{(B)} = \frac{k_1}{k_2} \left[\frac{1}{(C)} - \frac{1}{(C)_o} \right]$	2	1
$\left[\frac{1}{(B)} - \frac{1}{(B)_o} \right] = \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{(C)_o}{(C)}$	1	2
$\frac{1}{(m-1)} \left[\frac{1}{(B)^{(m-1)}} - \frac{1}{(B)_o^{(m-1)}} \right] = \frac{k_1}{k_2} \frac{1}{(m'-1)} \left[\frac{1}{(C)^{(m'-1)}} - \frac{1}{(C)_o^{(m'-1)}} \right]$	$m' \neq 1$	$m \neq 1$

نخلص من كل ما تقدم إلى أنه من أجل أي تفاعل متواز يمكن فرض أية مرتبة للتفاعلات المتوازية، فإذا بقيت نسبة ثوابت السرعة للتفاعلات المتوازية ثابتة طوال سير التفاعل فإن الفرضية تكون صحيحة، أما في خلاف ذلك فنفرض مراتب أخرى حتى نحصل على قيمة ثابتة للنسبة K_1/K_2 . [3]

III-1-2- التفاعلات المتتالية :

كثيراً ما يحدث أن يصبح ناتج ما هو نفسه مادة متفاعلة لتفاعل لاحق، وقد تكون هناك مجموعة من الخطوات المتتالية أى أن نواتج التفاعل يتفاعل بعضها مع بعض ليعطي نواتج أخرى وهكذا .. وقد أمكن في أبسط الحالات فقط إيجاد حل للمعادلات التفاضلية التي تمثل هذا النوع من التفاعل، والتفاعلات المتتالية مهمة جداً ولاسيما في عمليات البلمرة [4]. Polymerization

وفي أبسط هذه الحالات عندما يكون ضرورياً لأي تفاعل أن يمر خلال خطوات أولية متتالية قبل أن يتكون الناتج النهائي فإن سرعة التفاعل الكلي تتحدد بواسطة سرعة التفاعل لجميع هذه الخطوات، فإذا حدث أن إحدى هذه الخطوات بطيئة عن الخطوات الأخرى فإن سرعة التفاعل ودرجته تعتمد على سرعة هذه الخطوة البطيئة التي تسمى بالخطوة المحددة لسرعة التفاعل ودرجته [4].

تمر التفاعلات المتتالية بمرحلة معينة أثناء التفاعل لاعطاء مركب وسطي يتفاعل بعدها لاعطاء ناتج التفاعل الكيميائي. [5]

ويمكن وضع التفاعل المتتابع على الشكل التالي :



حيث أن K_1, K_2 هما ثابتا سرعة التفاعل للتفاعلين 1 ، 2 على التوالي وإذا اعتبرنا أن (A_0) هو التركيز الاولي للمركب (A) ، أن التراكيز (A) ، (B) ، (C) ، (D) يعود إلى المركبات A ، B ، C بعد مرور فترة زمنية قدرها (t) التوالي. وعندما تكون $t = 0$ فإن كلا من (B) ، (C) تساوي صفراً .

وحيث أن تجزء المركب (A) من المرببة الاحادية ، لذلك تمثل سرعة اختفاء جزيئاته كالاتي [5]:

$$-\frac{dA}{dt} = K_1(A) \quad (41)$$

وبتكامل طرفي المعادلة (41) نحصل على:

$$A = A_0 e^{-K_1 t} \quad (42)$$

ويزداد تركيز المركب الوسطى إلى حد معين أثناء التفاعل، يقوم بعدها بإعطاء ناتج التفاعل (C) بعملية كيميائية ذات ثابت سرعة تفاعل احادي المرتبة K_1 ويمثل اختفاء المركب الوسطى (B) بالمعادلة [5]:

$$\frac{+d(B)}{dt} = K_1(A) - K_2(B) \quad (43)$$

وتصنف المعادلة (43) رياضياً بأنها معادلة تفاضلية خطية

(Linear Differential Equation) ،ويمكن حلها كالاتي :

$$\frac{d(B)}{dt} - K_1t + k_2(B) + K_3(A) e^{K_T t} = 0 \quad (44)$$

وبضرب كافة حدود المعادلة اعلاه يعامل التكامل (Integrating Factor) $(e^{K_T t})$ نحصل

على: [5]

$$\frac{d(B)}{dt} e^{-K_T t} + K_1(B)e^{-K^2 t} - (A_0) K_1 e^{-k^1 t} \cdot e^{-k^2 t} = 0 \quad (44)$$

$$\frac{d(B)}{dt} [(B)e^{-K_T t}] - (A_0)K_1 e^{(K_1-K_2)t} = 0 \quad (45)$$

$$(B)e^{K_T t} = (A_0) K_1 \int_{t_1}^{t_2} e^{(k_1-k_2)t} = 0 \quad (46)$$

من تكامل المعادلة (41) ، نحصل على :

$$Be^{-K_T t} = \frac{A_0 K_1}{K_1 - K_2} e^{(K_1 - K_2)t} + \text{Constant} \quad (47)$$

عندما يكون $t = 0$ فإن $(B) = 0$ وبذلك يكون الثابت : [5]

$$\text{Constant} = \frac{-(A_0)K_1}{K_1 - K_2} \quad (48)$$

بالتعويض عن قيمة الثابت في المعادلة (42) ينتج :

$$(B) = e^{-K_T t} \frac{(A_0)K_1}{K_1 - K_2} [e^{(K_1 - K_2)t} - 1] \quad (49)$$

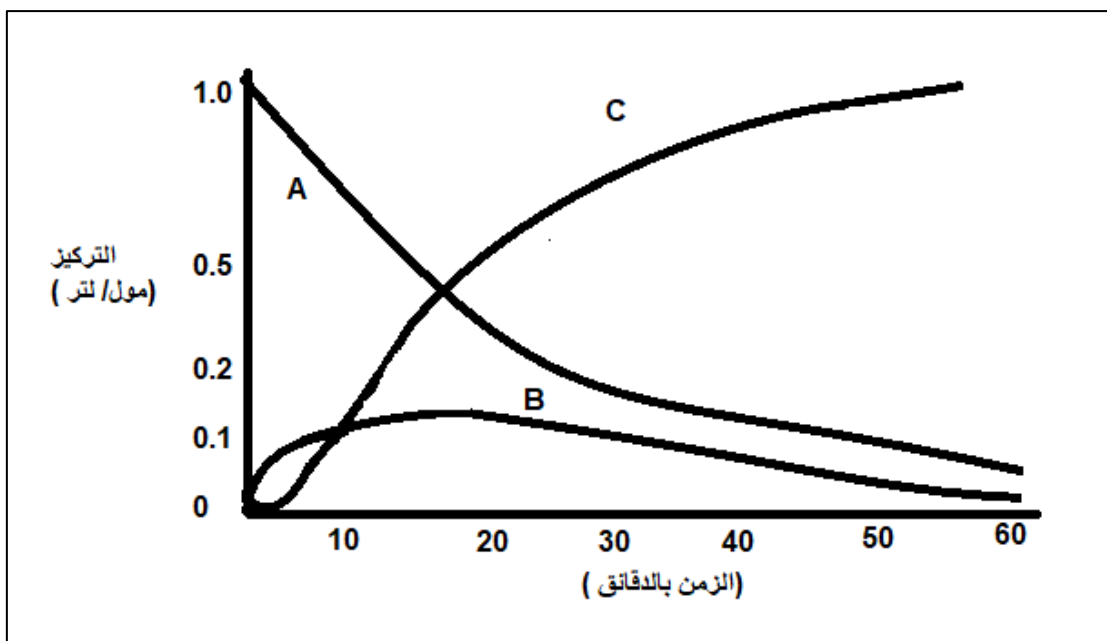
و من المعادلتين (42) ، و (49) يمكن معرفة تركيز كل من المركب (A) والمركب الوسطي (B) ، وبما أن (A_0) تمثل تركيز المركب (A) عند وقت قدره صفرا ، فإن تفاعل جزيئة من المركب (A) سوف تعطي جزيئة من المركب (B) والاخيرة بدورها أثناء التفاعل تعطي جزيئة من الناتج (C) ، أما تركيز المركب (C) فيمكن إيجاده بعد طرح الفرق بين (A) و (B) من (A_0) و كما يلي : [5]

$$(C) = (A_0) - [(A) - (B)] \quad (50)$$

وبتعويض كل من (A) ، (B) في معادلة اعلاه ينتج :

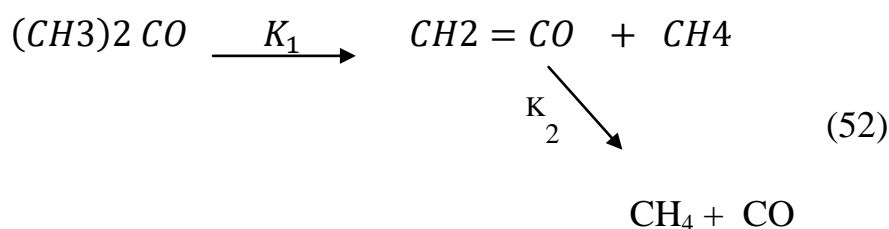
$$(C) = A_0 \left[1 - \frac{K_1 e^{-K_T t}}{K_1 - K_2} + \frac{K_1 e^{-K_T t}}{K_1 - K_2} \right] \quad (51)$$

وبعد إيجاد قيم (A) ، (B) ، (C) رياضيا ، يمكن رسم التغير في التراكيز الثلاثة بيانيا كما في الشكل (3-3) : [5]



الشكل رقم III-3: تغير تراكيز (A)، (B)، (C) مع تغير الزمن .

أن تجزؤ مركب الاستون حراريا يمثل تفاعلا متتابعا ذو مرتبة أحادية :



وتحدد إبطئ خطوة من الخطوات التي يمر بها التفاعل المتتابع مرتبة هذا التفاعل وتسمى بخطوة تحديد التفاعل (Rate determining step) [5]

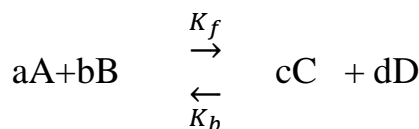
فإذا كان $K_2 \ll K_1$ فإن تركيز المركب (C) يمكن إيجاد من المعادلة التالية :

$$(C) = (A_0) (1 - e^{-K_1 t}) \quad (53)$$

والمعادلة اعلاه يمكن إيجادها بسهولة باعتبارها ذات مرتبة احادية .

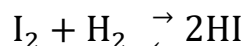
III-1-3-التفاعلات العكوسة

في هذه التفاعلات تدخل النواتج في تفاعل مضاد للتفاعل الامامي الذي تزداد سرعته بتراكم النواتج حتى تصبح مساوية لسرعة التفاعل الخلفي وفي هذه اللحظة تصبح السرعة الكلية للتفاعل مساوية للصفر ويكون النظام في حالة اتزان [8], اي ان هناك اتجاهاً للتفاعل في الوقت عينه, الاول من اليسار الى اليمين ويدعى بالاتجاه المباشر والثاني من اليمين الى اليسار ويدعى بالاتجاه العكسي تمثل التفاعلات العكوسة بالعبارة التالية [3] :



ويرمز للتفاعل المباشر بالرمز f و للتفاعل العكسي b , وتوضع ثوابت السرعة الأدلة ذاتها, اي K_f و K_b على التوالي, او اعداداً تبعاً لمرتبة التفاعل المباشر و العكسي.

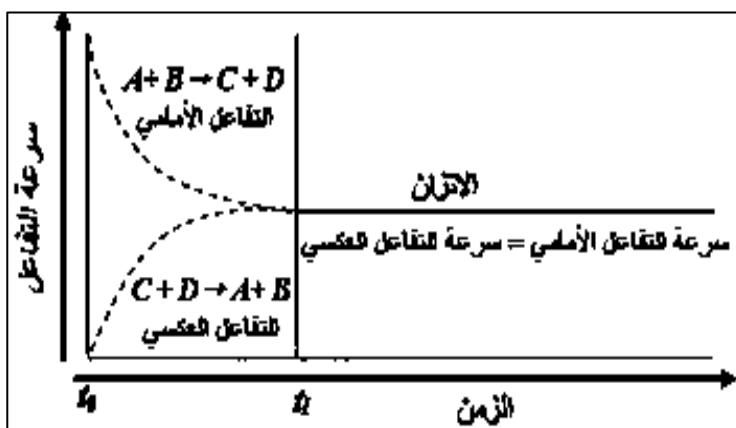
مثال على تفاعل عكسي: معادلة تفاعل اليود مع الهيدروجين



يوضح الشكل المقابل سرعات التفاعل لنظام الاتزان بدلالة الزمن في الاتجاهين الامامي والخلفي عند t_0 تنخفض سرعة التفاعل الامامي

تزداد سرعة التفاعل العكسي, حتى تتساوي سرعنا التفاعل في اللحظة t_1 عندما يبدأ الاتزان [9].

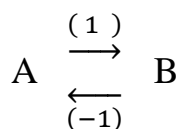
سندرس بعض الحالات المهمة للتفاعلات العكوسة والتي تكون فيها الامثال الستوكيومترية متساوية و حالات اخرى تكون مختلفة [3].



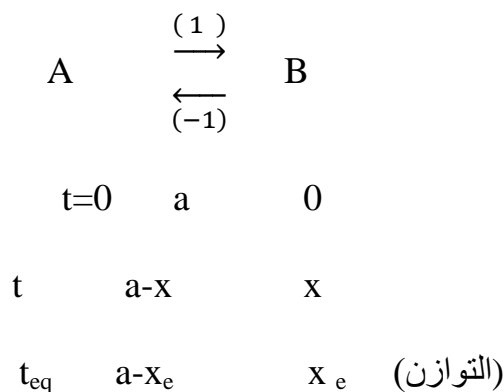
الشكل رقم III-4: سرعات التفاعل لنظام الاتزان بدلالة الزمن

III-1-3-1- تفاعل عكوسي من الرتبة الاولى

يدل هذا على ان التفاعل المباشر والعكسي من الرتبة الاولى و يمثل بالعبارة التالية [10] [3]:



لدينا التفاعل:



■ عبارة السرعة للتفاعل العكسي من الرتبة 1

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A] - k_{-1} [B]$$

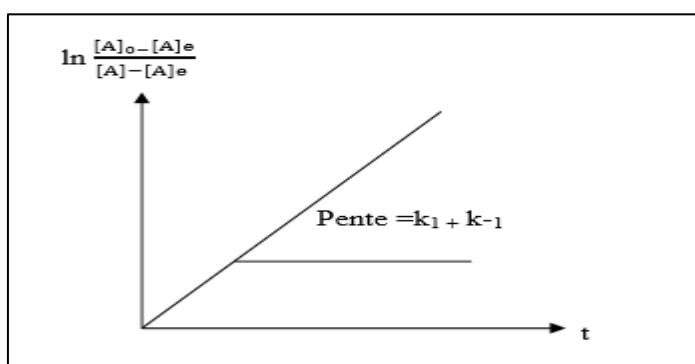
$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 - k_{-1})[A] - K_{-1}[A_0] \dots (54).$$

في حالة التوازن $v=0 \rightarrow \frac{-d[A]}{dt} = 0$

$$k_1[A]_e - k_{-1}[B]_e = 0$$

$$k_1[A]_e = k_{-1}[B]_e \dots \dots \dots (55)$$

$$[A_0] = [A]_e + [B]_e$$



الشكل رقم III-5: منحنى التفاعل العكسي من الرتبة 1

$$[B]_e = [A_0] - [A]_e \text{ ومنه}$$

التعويض عن قيمة $[B]_e$ في المعادلة (55) نجد :

$$(k_1 + k_{-1})[A]_e = k_{-1}[A] \dots \dots \dots (56)$$

بمساواة المعادلة (54) بالمعادلة (56) نجد:

$$\frac{-d[A]}{dt} = (k_1 + k_{-1})([A]_e + [A]) \dots \dots \dots (57)$$

$$\frac{-d[A]}{([A]_e + [A])} = (k_1 + k_{-1})dt \dots \dots \dots (58)$$

$$\ln \frac{[A]_0 - [A]_e}{[A] - [A]_e} = (k_1 + k_{-1})t \dots \dots \dots (59)$$

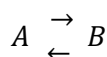
$[A]_e$ عندما ينتهي التفاعل

$$[A] = [A]_0 - x$$

$$[A]_e = [A]_0 - x_e$$

$$\ln \frac{x_e}{x_e - x} = (k_1 + k_{-1})t$$

$$x = x_e (1 - e^{-(k_1 + k_{-1})t})$$



$$\frac{-d[A]}{dt} = 0$$

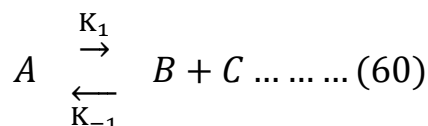
$$k_1[A]_e - K_{-1}[B]_e = 0 \rightarrow k = \frac{[B]_e}{[A]_e} = \frac{k_1}{K_{-1}}$$

ثابت التوازن الترموديناميكي. K: حيث

$$\begin{cases} k_1 + k_{-1} \\ \frac{k_1}{k_{-1}} = k \end{cases} \quad \text{اذن يصبح لدينا :}$$

III-1-3-2- تفاعل مباشر من الرتبة 1 وعكسي من الرتبة

من اجل فهم حركية تفاعلات المباشرة من الدرجة 1 والمعاكسة من الرتبة 2 , يكون التفاعل الكلي ممثل بتفاعل المادة A ونواتج التفاعل B و C كالتالي :



$$t=0 \quad a \quad 0 \quad 0$$

$$t \quad a-x \quad x \quad x$$

$$t_{ea} \quad a-x_e \quad x_e \quad x_e$$

$$r_1 = k_1[A] = k_1(a - x) \dots \dots \dots (61)$$

$$r_{-1} = k_{-1}[B][C] = k_{-1}x^2 \dots \dots \dots (62)$$

تعطى عبارة التفاعل الاجمالي كالتالي:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}x^2 \dots \dots \dots (63)$$

عند التوازن :

$$k_1(a - x_e) = k_{-1}x_e^2 \dots \dots \dots (64)$$

حيث التركيز x_e هو التركيز المنتج ل B و C أو هو انخفاض تركيز المادة المتفاعلة A عند التوازن . الان بوضع قيمة k_{-1} المحصل عليها من العبارة (5) في المعادلة (4) نجد :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - \frac{k_1(a - x_e)}{x_e^2} x^2 \dots \dots \dots (65)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left[(a - x) - \frac{(a - x_e)}{x_e^2} x^2 \right] \dots \dots \dots (66)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left[\frac{(a - x)x_e^2 - (a - x_e)x^2}{x_e^2} \right] \dots \dots \dots (67)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left[\frac{ax_e^2 - xx_e^2 - ax^2 + x_ex^2}{x_e^2} \right] \dots \dots \dots (68)$$

$$\frac{x_e^2}{ax_e^2 - xx_e^2 - ax^2 + x_e x^2} dx = k_1 dt \dots \dots \dots (69)$$

بمكاملة العبارة (69) نجد :

$$k_1 t = \frac{x_e}{(2a - x_e)} \ln \frac{ax_e + x_e(a - x_e)}{a(x_e - x)} \dots \dots \dots (70)$$

باستخدام المعادلة (11) يمكن بسهولة تحديد معدل ثابت للتفاعل الامامي عن طريق قياس كميات بسيطة مثل x, t, a و x_e , نحن نعلم ان ثابت التوازن للدرجة الاولى مقابل الدرجة الثانية سيكون :

$$K = \frac{[B][C]}{[A]} \quad (71)$$

$$k = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (72) \quad \text{اذن :}$$

نضع قيمة k_1 من المعادلة (70) في المعادلة (72) وبإعادة الترتيب نحصل على :

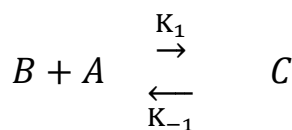
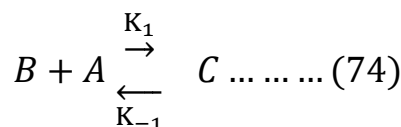
$$k_{-1} t = \frac{x_e}{(2a - x_e)k} \ln \frac{ax_e + x_e(a - x_e)}{a(x_e - x)} \dots \dots \dots (73)$$

ومن ثم يمكن ايضا الحصول على قيمة معدل ثابت التفاعل العكسي فقط عن طريق قياس x, t و x_e و ثابت التوازن من المعادلة [11].

نذكر من الامثلة الهامة لهذه التفاعلات تفاعلات نزع الهيدروجين من الهيدروكربونات المشبعة وتفاعلات حلمة الاسترة [3].

III-1-3-3- تفاعل مباشر من الرتبة 2 وعكسي من الرتبة

من اجل فهم حركية تفاعلات المباشرة من الرتبة 2 والمعاكسة من الرتبة 1, يكون التفاعل الكلي ممثل بتفاعل B و C وناتج A التفاعل كالتالي [11] :



t=0	a	a	0
t	a-x	a-x	x
t=t _e	a-x _e	a-x _e	x _e

$$r_1 = k_1[B][A] = k_1(a - x)^2 \dots\dots (75)$$

$$r_{-1} = k_{-1}[C] = k_{-1}x \dots\dots\dots (76)$$

عبارة سرعة التفاعل :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)^2 - k_{-1}x \dots\dots\dots (77)$$

عند التوازن :

$$k_1(a - x_e)^2 = k_{-1}x_e \dots\dots\dots (78)$$

حيث التركيز x_e هو التركيز المنتج لـ C أو هو انخفاض تركيز المواد المتفاعلة A و B عند التوازن .
الآن بوضع قيمة k_{-1} المحصل عليها من العبارة (78) في المعادلة (77) نجد :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)^2 - \frac{k_1(a - x_e)^2}{x_e}x \dots\dots\dots (79)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left[(a - x)^2 - \frac{(a - x_e)^2}{x_e}x \right] \dots\dots\dots (80)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left[\frac{x_e(a - x)^2 - (a - x_e)^2x}{x_e} \right] \dots\dots\dots (81)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left[\frac{x_e(a^2 + x^2 - 2ax) - (a^2 + x_e - 2ax_e)x}{x_e} \right] \dots\dots\dots (82)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left[\frac{x_e a^2 + x_e x^2 - 2axx_e - xa^2 - x_e x + 2ax_e x}{x_e} \right] \dots\dots\dots (83)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left[\frac{x_e a^2 + x_e x^2 - x a^2 - x_e x}{x_e} \right] \dots \dots (84)$$

$$\frac{x_e}{x_e a^2 + x_e x^2 - x a^2 - x_e x} dx = k_1 dt \dots \dots \dots (85)$$

بمكاملة العبارة (85) نجد :

$$k_1 t = \frac{x_e}{(a^2 - x_e^2)} \ln \frac{x_e(a^2 - x x_e)}{a^2(x_e - x)} \dots \dots \dots (86)$$

باستخدام المعادلة (86) يمكن بسهولة تحديد معدل ثابت للتفاعل غير المباشر عن طريق قياس كميات بسيطة مثل x, t, a, x_e , نحن نعلم ان ثابت التوازن لرتبة الثانية معاكس الرتبة الاولى سيكون :

$$K = \frac{[C]}{[B][A]} \dots \dots \dots 87$$

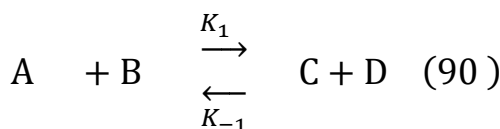
$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \dots \dots \dots (88)$$

نضع قيمة k_1 من المعادلة (85) في المعادلة (88) وبإعادة الترتيب نحصل على :

$$k_{-1} t = \frac{x_e}{(a^2 - x_e^2)k} \ln \frac{x_e(a^2 - x x_e)}{a^2(x_e - x)} \dots \dots \dots (89)$$

III-1-3-4 تفاعل عكوسي من الرتبة الثانية

في هذا النوع من التفاعلات تكون النواتج والمتفاعلات من نفس نوع الرتبة , التفاعل المباشر ممثل بالمتفاعلات A و B من الدرجة 2 والتفاعل المعاكس ممثل بالنواتج C و D من الدرجة 2 ومعادلة التفاعل كالتالي [11] :



t=0	a	a	0
t	a-x	a-x	x
t=t _e	a-x _e	a-x _e	x _e

$$r_1 = k_1[B][A] = k_1(a - x)^2 \dots \dots \dots (91)$$

$$r_2 = k_1[C][D] = k_{-1}(a - x)^2 \dots \dots (92)$$

يمكن اعطاء معدل التفاعل الكلي , أي معدل تكوين المنتج على النحو التالي :

$$V = -\frac{dx}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[C][D] \dots \dots (93)$$

عند التوازن :

$$k_1[A][B] = k_{-1}[C][D] \dots \dots (94)$$

نحصل على عبارة k_{-1} من العبارة (5) ونعوضها في العبارة (4):

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)^2 - \frac{k_1(a - x_e)^2}{x_e^2} x^2 \dots \dots (95)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left[(a - x)^2 - \frac{(a - x_e)^2}{x_e^2} x^2 \right] \dots \dots (96)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left[\frac{(a - x)^2 x_e^2 - (a - x_e)^2 x^2}{x_e^2} \right] \dots \dots (97)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left[\frac{a^2 x_e^2 + x^2 x_e^2 - 2axx_e^2 - a^2 x^2 - x_e^2 x + 2ax_e x^2}{x_e^2} \right] (98)$$

$$\frac{x_e^2}{(a^2 x_e^2 - 2axx_e^2 - a^2 x^2 + 2ax_e x^2)} dx = k_1 dt \dots \dots (99)$$

بمكاملة المعادلة (99) نجد :

$$k_1 t = \frac{x_e}{2at(a - x_e)} \ln \frac{x(a - 2x_e) + ax_e}{a(x_e - x)} \dots \dots (100)$$

باستخدام المعادلة (100) يمكن بسهولة تحديد معدل ثابت للتفاعل غير المباشر عن طريق قياس كميات بسيطة مثل x, t, a, x_e , نحن نعلم ان ثابت التوازن لتفاعل عكسي من الرتبة الثانية سيكون :

$$k = \frac{[C][D]}{[A][B]} \dots \dots (101)$$

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \dots \dots (102)$$

بتعويض المعادلة (102) في المعادلة (100) نجد :

$$k_{-1}t = \frac{x_e}{2at(a-x_e)k} \ln \frac{x(a-2x_e) + ax_e}{a(x_e-x)} \dots\dots\dots (103)$$

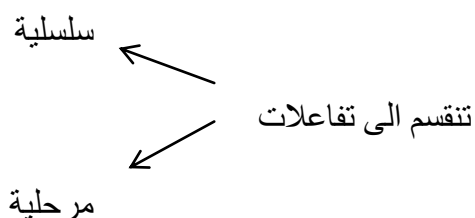
III-1-4- المحفزات :

هي عبارة عن مادة كيميائية تضاف بكميات قليلة للتفاعل الكيميائي بهدف تسريعه دون أن يحدث لها تحول في خواصها الكيميائية رغم حدوث تغيرات في خواصها الفيزيائية، وتسرع المادة المحفزة التفاعلات القابلة للحدوث من الناحية الحركية الحرارية Thermodynamic وذلك عن طريق خفض طاقة التنشيط للتفاعل، وعامل الحفز الذي يزيد من سرعة التفاعل يكون تأثيره موجبا، أما الذي يقلل من سرعة التفاعل يكون تأثيره سالبا. [6]

والمادة المحفزة لا تستطيع أن تغير من وضع الاتزان في حالة التفاعلات العكسية، جميع التفاعلات في مزيج التفاعل، الكيميائية في الصناعة حيث تساهم المحفزات في تحسين نوعية المنتج وتخفيض كلفة إنتاجه وتدخل في كثير من عمليات تصنيع البتروكيميائيات مثل الأكسدة والبلمرة والاختزال.....[6][7]

III-2- حركية التفاعلات المعقدة

تحدث من خلال عدة مراحل تسمى آلية التفاعل وتتميز بظهور مراكز نشطة (ذرات، جزيئات، جذور...).



آلية التفاعل : هي دراسة حركية التفاعلات الثانوية (الخطوات) او المسارات التي يمر بها التفاعل المعقد ليصل بالمتفاعلات الى النواتج, وجود العديد من المتفاعلات تجعل دراسة التفاعلات المعقدة حركيا غاية في الصعوبة ولتجاوز هذه المشكلة تم اعتماد 4 تقريبات :

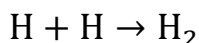
▪ اعتبار آلية التفاعلات عنصرية

تفاعل عنصري ← الرتبة = المعامل الستوكيومتري .

تعرف الخطوات او المراحل بالتفاعلات الكيميائية العنصرية تفريقاً عن التفاعل الكلي الذي يمثل بالمعادلة الاجمالية للتفاعل , وغالبا ما تكون التفاعلات العنصرية ثنائية الجزيئة , نجد في بعض التفاعلات

ان التفاعل الكلي هو التفاعل العنصري نفسه, اي ان التفاعل يمر بمرحلة واحدة ويدعى عندئذ بالتفاعل البسيط .

حيث يوافق قانون السرعة التجريبي التفاعل الكيميائي الكلي, فمثلا من اجل التفاعل بين ذرات الهيدروجين يكون القانون التجريبي هو :



$$V = k[H]^2$$

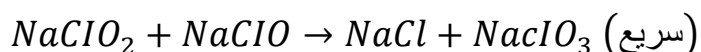
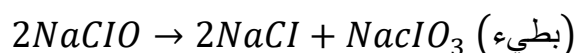
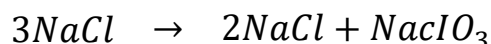
$$n=2$$

اما في التفاعلات التي تحتوي على خطوات عدة لايمكن معرفة قانون السرعة من المعادلة الاجمالية للتفاعل [3].

▪ اعتبار المرحلة البطيئة هي المرحلة المحددة للسرعة .

و غالبا ما تكون الخطوة الاولى هي البطيئة والمتحكم في السرعة ومن امثلة ذلك تحلل هيبوكلوريت الصوديوم , وبالرغم من ان من المتوقع ان يكون التفاعل من الرتبة الثالثة الى انه في الحقيقة من الرتبة الثانية وذلك لأنه يمر في مرحلتين [8].

يمر تفاعل تحلل هيبوكلوريت بمرحلتين كالتالي :



▪ مبدأ الحالة شبه مستقرة (مبدأ بودنشتين) .

وتسمى ايضا حالة الاطراد او الاستقرار

خلال الخطوات الثانوية التي يمر بها التفاعل المعقد تظهر مواد وسطية في خطوة معينة وتستهلك في خطوة اخرى مما يجعل تركيزها ثابتا اي سرعتها تساوي صفر [12] .

▪ مبدأ التوازن السريع .

في بداية ان تفاعل تتناقص المتفاعلات و تزداد النواتج , الى ان تصل الى لحظة الى معينة تتساوى عندها سرعتها التفاعل الامامي والخلفي , وتسمى هذه الحالة من التفاعل " حالة الاتزان الكيميائي " وهي

حالة ديناميكية وليست ستاتيكية , وعندها يسير التفاعل في اتجاهين (الامامي والخلفي) بالمقدرة والسرعة نفسها (اي ان معدل التكوين يساوي معدل التفكك). [13]

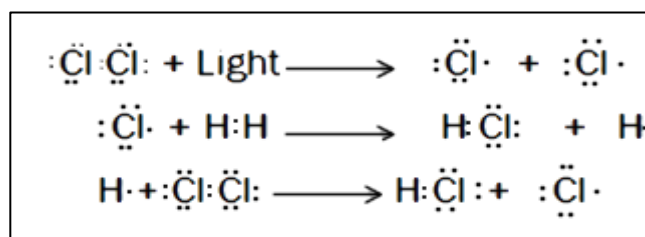
سرعة التفاعل (الاتجاه المباشر) = سرعة التفاعل (الاتجاه العكوس)

$$v_2 = v_1$$

III-2-1- التفاعلات السلسلية

رأينا من قبل انه على الرغم من ان الخطوات أحادية الجزيء و ثنائية الجزيء بسيطة الى حد معقول , فإن كيناتيكا (حركية) التفاعل الكلي لأغلب التفاعلات الكيمياوية معقدة جدا , ومن اهم انواع التفاعلات المعقدة , ذلك التفاعل السلسلي الذي يتفاعل فيه عدد كبير من الجزيئات لكل جزئ ينشط .

وأول من اقترح نظرية التفاعلات السلسلية هما بودنشتين ونرنست , وذلك لتعليل الحصيلة الكبيرة , التي تشاهد في اتحاد الضوء الكيمياوي للكلور مع الهيدروجين , لتكوين حمض الهيدروليك وهذا التفاعل هو :



الشكل رقم III-6 : تفاعل حمض الهيدروليك

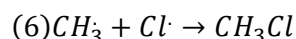
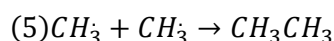
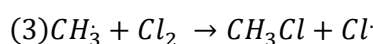
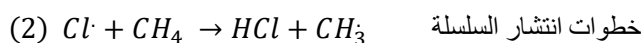
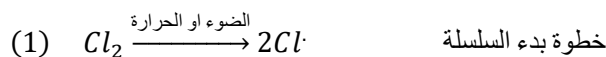
وتستمر هذه الدورة أحيانا , حتى يتفاعل ما يزيد عن مليون من الجزيئات ويمكن بدأ السلاسل بطرق اخرى غير الضوء , مثال على ذلك قذف الغاز بجسيمات ألفا الناتجة من الراديوم , او بالتفاعل مع آثار من بخار الصوديوم او بشرارة كهربائية .

وغالبا ما يكون التمييز بين تفاعل سلسلي وتفاعل عادي , ويمكن في بعض الأحيان التأكد من وجود تفاعل سلسلي بإثبات ان عدد الجزيئات المتفاعلة اكبر بكثير من عدد الجزيئات المنشطة , بإضافة كمية معينة من الطاقة في تفاعل ضوء كيمياوي , ويمكن الكشف عن تفاعل سلسلي ايضا بإضافة مادة تعوق التفاعل تسمى بالمتببط , ومن امثلة المواد المثبطة لتفاعلات معينة في الحالة الغازية اكسيد النترك [14] . ومع ان التفاعلات السلسلية تختلف بشكل واسع في تفاصيلها الا انها تملك جميعا , صفات اساسية مشتركة .

تسمى الخطوة الاولى في التفاعل السلسلي , خطوة المبادرة او خطوة بدء السلسلة حيث تمتص فيها طاقة تولد جسيمة تفاعلية , وهناك خطوة او اكثر من خطوات انتشار السلسلة يستهلك فيها جسيم تفاعلي

ويتولد آخر , واخير هنالك خطوات الانتهاء , حيث تستهلك , في كل منها الجسيمات التفاعلية بشكل غير منتج .

تعد كلورة الميثان نموذجا لتفاعل متسلسل وهي تفاعل يتضمن سلسلة من الخطوات , تولد كل واحدة منها مادة تفاعلية تكون السبب في حدوث الخطوة التالية [15]. والتفاعل كالتالي :



ولإيجاد معادلة سرعة التفاعل يتضح أن السرعة النوعية للتفاعل تعتمد من بين العوامل المختلفة الأخرى على عدد ناقلات السلسلة وعلى حجم إناء التفاعل وعلى ضغط الغازات ودرجة الحرارة، ويمكن توضيح ذلك كما يلي :

- تتناسب سرعة التفاعل تناسباً طردياً مع تركيز المواد المتفاعلة :

$$R \propto 1 / F_1 (C)$$

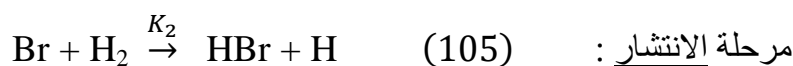
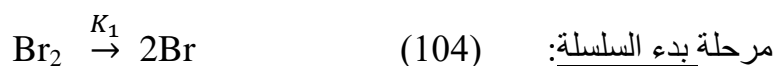
- تتناسب سرعة التفاعل تناسباً عكسياً مع سطح جدار إناء التفاعل لأن هذا يؤثر في عدد تصادمات الجزيئات الناشئة لسلسلة التفاعل مع جدار إناء التفاعل:

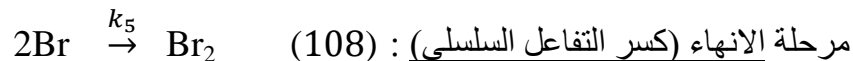
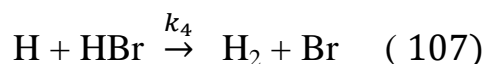
$$R \propto 1 / F_2 (S)$$

- تتناسب سرعة التفاعل تناسباً عكسياً مع عدد مرات الاصطدام بجزيئات الغاز:

$$R \propto 1 / F_3 (g)$$

مثال للتفاعلات السلسلية (تفاعل البروم مع غاز الهيدروجين)





في الخطوة الاولى تنفصل الجزيئة Br_2 لتعطي ذرتي بروم فقط , وعندئذ تتحد ذرت البروم مع الهيدروجين لتنتج HBr و ذرة هيدروجين كما توضحه الخطوة التي تليها (الخطوة الثانية).

في الخطوة 3 و 4 يتم توليد Br باستهلاك Br_2 و HBr و تسمى هاتان الخطوتان بخطوتي انتشار السلسلة .

اما في الخطوة 5 تتحد ذرتا البروم لتكوين جزيئة البروم Br_2 و هي الخطوة المعاكسة للخطوة الاولى في التفاعل .

وقد افترض في هذا التفاعل أن كلاً من ذرات البروم و ذرات الهيدروجين تتصرف كحالات وسطية، كما أنه يتم توليد عدد كبير من ذرات الهيدروجين بواسطة ذرات أو جزيئات البروم وبذلك فإن عدد الناقلات في التفاعل سوف يزداد لحساب سرعة التفاعل الكلي على ضوء ثوابت سرعة خطوات التفاعل فإنه بافتراض الحالة الثابتة تكون الحالات الوسيطة أثناء سير التفاعل ذات تركيز ثابت أي أن [1] [16] :

$$d[\text{H}] / dt = 0 \quad d[\text{Br}] / dt = 0$$

وذلك انطلاقاً من عبارة سرعة التفاعل وعلاقتها بالثوابت كالتالي :

$$V = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt}$$

$$k_2, k_4 \quad k_1, k_3, k_4 \quad K_2, k_3, k_4$$

وعلى ضوء هذا الفرض ومن خطوات التفاعل المقترحة يمكن حساب سرعة التفاعل الكلية كما يلي :

$$\therefore d[\text{Br}] / dt = K_1[\text{Br}_2] - K_2[\text{Br}][\text{H}_2] + K_3[\text{H}][\text{Br}_2] + K_4[\text{H}][\text{HBr}] - K_5[\text{Br}]^2 = 0$$

$$\therefore d[\text{Br}]/dt = K_1[\text{Br}_2] - \{K_2[\text{Br}][\text{H}_2] - K_3[\text{H}][\text{Br}_2] - K_4[\text{H}][\text{HBr}]\} - K_5[\text{Br}]^2 = 0 \quad (109)$$

كذلك :

$$\therefore d[\text{H}] / dt = K_2[\text{Br}][\text{H}_2] - K_3[\text{H}][\text{Br}_2] - K_4[\text{H}][\text{HBr}] = 0 \quad (110)$$

وبالتعويض من المعادلة (3 - 110) في المعادلة (3 - 109) ينتج أن:

$$d[\text{Br}] / dt = K_1[\text{Br}_2] - 0 - K_5 [\text{Br}]^2 = 0$$

ومنه:

$$[\text{Br}]^2 = K_1 / K_5 [\text{Br}_2]$$

$$\therefore [\text{Br}] = (K_1 / K_5)^{1/2} = [\text{Br}_2]^{1/2} \quad (111)$$

كذلك بالتعويض في المعادلة (110) بقيمة (Br) من المعادلة (111) يتم الحصول على:

$$[\text{H}] = K_2 (K_1 / K_5)^{1/2} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2} / K_3 [\text{Br}_2] + K_4[\text{HBr}]$$

ويمكن الحصول على معدل تكوين بروميد الهيدروجين HBr من المعادلات (105)، (106)، (107) كما يلي:

$$d[\text{HBr}] / dt = 2k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + K_3[\text{H}][\text{Br}_2] - K_4[\text{H}][\text{HBr}] \quad (112)$$

بالتعويض عن قيمة (Br) و (H) في المعادلة (3-112) يتم الحصول على:

$$d[\text{HBr}] / dt = \frac{K_2 (K_1 / K_5)^{1/2} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{\frac{1+K_4 [\text{HBr}]}{K_3 [\text{Br}_2]}} \quad (113)$$

التفاعل ليس له رتبة

$$K_3[\text{Br}] \gg k_4[\text{HBr}]$$

ومنه:

$$r = d[\text{HBr}] / dt = \frac{K [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + [\text{HBr}] / K'[\text{Br}_2]}$$

حيث:

$$K \text{ تساوي } K_2 (K_1 / K_5)^{1/2} .$$

$$K' \text{ تساوي } K_3 / K_4 .$$

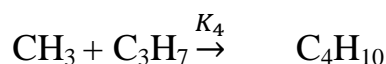
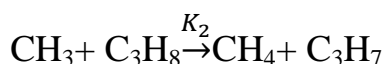
الرتبة الكلية للتفاعل

$$V = k[\text{H}_2][\text{Br}]^{1/2}$$

$$n = 3/2$$

III-2-2-التفاعلات المرحلية

و تعرف ب سلاسل الشقوق الحرة عندما تتحلل المواد العضوية عند درجات الحرارة العالية , تتكون شقوق حرة مثل: $\text{CH}_3, \text{OH}, \text{H}, \text{Br}$ وهذه قد تنشر التفاعلات السلسلية , وهذه الشقوق قصيرة العمر لا بسبب عدم استقرارها ولكن لأنها نشطة للغاية , ويمكن بوساطة هذه الشقوق الحرة احداث مجموعة التفاعلات السلسلية بطريقة تجعل التفاعل الكلي تفاعلا من تفاعلات الرتبة الاولى او الرتبة الثانية والرتبة الكسرية , كما انها تلعب دور هاما في ميكانيكية كثير من التفاعلات وخاصة عند درجات الحرارة العالية , مثال ذلك التحلل الحراري لأحد الهيدروكربونات مثل البروبان قد يتضمن تكسيرا مبدئيا الى شقوق حرة هكذا [17] :



يُعرف التحلل (الانحلال) الحراري او التكسير الحراري بأنه عملية تكسير الفحم الهيدروجينية مرتفعة درجة الغليان بفعل الحرارة والضغط وهو من بين الطرق الحرارية .

كانت اول طريقة للتكسير الحراري , هي طريقة تكسير شوخوف , اخترعها المهندس الروسي فلاديمير شوخوف في الإمبراطورية الروسية براءة اختراع رقم 12926 , 27 نوفمبر 1891.

من بين اهم تفاعلات التكسير الحراري هي كسر الارتباط كربون - كربون و نزع الهيدروجين بارتفاع درجة الحرارة حيث تساهم في انتاج الجذور الحرة [18].

امبالنسبة للطرق الكهربائية فتعتبر طريقة تفريغ الانبوب الكهربائي اشهرها والتي تعتمد على تفكك جزيئات الغاز المار خلال انبوب التفريغ الكهربائي المفرغ من الهواء تحت ضغط يتراوح

(10^{-7} - 10^{-6} torr), ومن سلبيات هذه الطريقة انها لا تصلح لتحضير جذور حرة من نوع واحد بسبب تكون اكثر نوع من الجذور الحرة داخل انبوب التفريغ [19] .

كما يمكن كذلك تكوين جذور حرة بالطرق الضوئية التي تعتمد على امتصاص المادة لكمية من الضوء في المنطقة البنفسجية والمرئية مما يجعلها تتحول الى الحالة المثارة , وطرق التحلل الاشعاعي التي تعتبر من العمليات المعقدة بسبب انها تحتاج الى طاقة عالية الامتصاص مثل اشعاع γ و x ودقائق α و β التي تؤدي الى تأين جزيئات المادة الى حالة الاثارة كما هو في التحلل الاشعاعي للماء

وبعض المركبات الهيدروكربونية [19].

وتعتبر هذه الطرق من ابزر طرق آليات التفاعلات المعقدة في انتاج الجذور الحرة والمراكز النشطة .

تمر التفاعلات المرحلية بعدة خطوات مهمة يتم من خلال انتاج جذور حرة وهذه الخطوات الرئيسية تشمل :

بدء العملية: في هذه لتفاعلات تنكسر الجزيئات المفردة الى جذرين حرين ,كسور الجزيئات الصغيرة فقط هي من تخضع واقعيا لبدء عملية التكسير لكن هذه التفاعلات تحتاج لإنتاج جذور حرة لحدوث بقية التفاعلات .

تجريد الهيدروجين: في هذه التفاعلات تزال الجذور من ذرة الهيدروجين من جزيء آخر وتحول الجزيء الثاني الى جذور حرة .

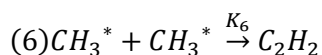
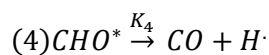
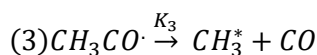
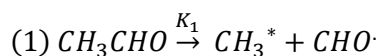
التحلل الاساسي : في هذه التفاعلات تنكسر الجذور الحرة الى جزيئين , احدها الكان , والآخر جذر حر, هذه العملية ينتج عنها منتجات الكان .

الاضافة الاساسية : في هذه التفاعلات , عكس تفاعلات التحلل الجذري يتفاعل الجذر مع الكان ليكونا جذر حر مفرد اكبر .

انتهاء العملية : في هذه التفاعلات يتفاعل جذران حران مع بعضهما البعض ليكونا جزيء اكبر لينتجا منتجات لا تعتبر جذور حرة , ما يعرف ب "اعادة الاتحاد " [18].

وغالبا ما تُضم التفاعلات الوسطية المنتجة للجذور الحرة في خطوة واحدة تعرف بمرحلة الانتشار او التغلغل .

مثال للتفاعلات المرحلية (الانحلال الحراري للأسييتالدهيد) المرحلية (الانحلال الحراري)



الشقوق الحرة هي حاملات السلاسل في هذا النوع من التفاعلات, ورتبة هذا التفاعل هي (1.5) وتتضمن الميكانيكية المقترحة لتفاعل الانحلال الحراري للأستيتالدهيد ست خطوات .

الخطوة الاولى : خطوة التنشيط او البداية تنتج شقي الميثيل والفورميل .

الخطوة الثانية : وهي خطوة الانتشار وتضم عدة تفاعلات وسطية حيث تتفاعل شقوق الميثيل مع الأستيتالدهيد لتعطي الميثان وشق الأستيل الذي يتحلل هو الاخر والفورميل في تفاعلات أحادية الجزيئية: لتعطي ازل اكسيد الكربون وشق الميثيل وذرة الهيدروجين المنفردة .

الخطوة الثالثة : خطوة النهاية او ايقاف نمو السلسلة , وتتضمن تكوين غاز الإيثان من نواتج هذا التفاعل : الميثان- اول اكسيد الكربون – غاز الإيثان .

وقد وجد ان معادلة او قانون السرعة المستنبطة من التجارب المعملية هي على الصورة التالية :

$$\frac{-d[CH_3CHO]}{dt} = k[CH_3CHO]^{3/2} \quad (120)$$

لإثبات صحة ميكانيكية التفاعل المقترحة يمكن استنتاج قانون السرعة من ميكانيكية التفاعل السابق ذكرها يعطى معدل انحلال الأستيتالدهيد بالمعادلة التالية :

$$\frac{-d[CH_3CHO]}{dt} = k_1[CH_3CHO] + K_2[CH_3^*][CH_3CHO] + K_5[H^*][CH_3CHO] \dots \dots (121)$$

وبتطبيق نظرية الحالة الثابتة على كل الشقوق الناتجة في ميكانيكية التفاعل المقترحة نحصل على :

$$\frac{d[CHO^*]}{dt} = k_1[CH_3CHO] - K_4[CHO^*] = 0 \dots \dots \dots (122)$$

$$\frac{d[CH_3CO^*]}{dt} = k_2[CH_3^*][CH_3CHO] - K_3[CH_3CO^*] + K_5[H^*][CH_3CHO] = 0 \dots \dots (123)$$

$$\frac{d[H^*]}{dt} = k_3[CHO^*] - K_5[H^*][CH_3CHO] = 0 \dots \dots \dots (124)$$

بضم المعادلتين (124) و (122) نحصل على :

$$[H^*] = \frac{k_1}{k_5} \dots \dots \dots (125)$$

بالإضافة الى ذلك , عند جمع المعادلة (123) و (125) نجد أن :

$$k_1[CH_3CHO] - 2K_6[CH_3^*]^2 + K_5[H^*][CH_3CHO]=0 \dots \dots \dots (126)$$

بالتعويض بالمعادلة (126) في المعادلة (125) :

$$\therefore 2k_1[CH_3CHO] = 2k_6[CH_3^*]^2 \dots\dots\dots(127)$$

$$\left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{\frac{1}{2}}[CH_3CHO]^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(128 - 3)=[CH_3^*]$$

بالتعويض عن المعادلتين (125) , (128) في المعادلة (121) نحصل على ما يلي :

$$\frac{-d[CH_3CHO]}{dt} = 2k_1[CH_3COH] + K_2 \left(\frac{k_1}{k_6}\right) [CH_3COH]^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(129)$$

وحيث ان الخطوة الاولى (الابتدائية) تكون بطيئة : مقارنة بخطوات النمو والانتشار نحصل على المعادلة التالية :

$$\frac{-d[CH_3CHO]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_6}\right) [CH_3COH]^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(130)$$

$$k' = k_2 \left(\frac{k_1}{k_6}\right) \dots\dots\dots(131)$$

بتعويض (131) في المعادلة (130) نجد :

$$\frac{-d[CH_3CHO]}{dt} = k'[CH_3COH]^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(132)$$

رتبة التفاعل الكلية هي : $n=1/2$ [16].

ملاحظات هامة

1. في التفاعلات عدد المولات المتفاعلة يرفع إلى أس المادة المتفاعلة .
2. التعبير عن السرعة بدلالة استهلاك مكون معين يسبق بإشارة (-).
3. التعبير عن السرعة بدلالة تكوين مكون معين يسبق بإشارة (+).
4. -السرعة بدلالة الاستهلاك = الحد الذي فيه المكون = استهلاك × استهلاك = (+).
- السرعة بدلالة الاستهلاك = الحد الذي فيه المكون = استهلاك × تكوين = (-).
5. -السرعة بدلالة التكوين = الحد الذي فيه = تكوين × تكوين = (+).
- السرعة بدلالة التكوين = الحد الذي فيه = تكوين × استهلاك = (-).

6. في حالة المواد غير الجذور الحرة تمر المادة في حالة الاطراد اذا ظهرت خلال الآلية ولم تظهر في المعادلة العامة للتفاعل .
7. نضع قانون السرعة التفاضلي في الخطوة المحددة المعطاة بالسؤال (اذا لم تعطى الخطوة المحددة للسرعة) فخطوة التكوين الناتج هي الخطوة المحددة للسرعة .
8. اذا احتوى قانون السرعة التفاضلي في الخطوة الثانية ,نطبق عليها حالة الاطراد لإيجاد تركيزها بدلالة مواد غير مستقرة .
9. نعوض عن تراكيز المواد الغير مستقرة في الخطوة الثالثة في قانون السرعة في الخطوة الثانية للحصول على قانون السرعة التفاضلي النهائي .[12]

المراجع بالعربية :

- [1] أ.د. سناء طاهر عرب الكيمياء الفيزيائية (كيمياء الحركية) ، كلية العلوم للبنات (جامعة الملك عبد العزيز) ، الفصل الدراسي الثاني 1432هـ (ص 110-113).
- [2] KYamen Al-Jajan التفاعلات الكيميائية (الهندسة البتروكيميائية)، (2021/07/16) .
- [3] د. محمد نصوح عليا ، حركية التفاعلات الكيميائية ، الطبعة (1433هـ-2012م) (ص97-105).
- [4] أ.د. سناء طاهر عرب، مذكرة في مقرر الكيمياء الحركية ، (1434-1435هـ/2013-2014م) ص(50).
- [5] د. شعرون عزيز ،الكيمياء الفيزيائية الحركية ،مطبعة جامعة بغداد 1984 ص (114-118).
- [6] تقديم الطالبة "روز الخطيب " تقرير حلقة بحث بعنوان التحفيز الكيميائي " تحت إشراف المدرس "بسام ابو كف" (2015م)ص(11).
- [7] الكنانى - محمد /الدريس، سعود ،كتاب المحفزات ، 2011 ، (ص 5).
- [8]الدكتور محمد مجدي عبد الله واصل ،الكيمياء الحركية والكهربائية ،كلية العلوم - جامعة الازهر ص 57-58
- [9] <http://2sa.weebly.com>، أسامي ابو العلا ، كيميائية فيزيائية 2"الاتزان الكيميائي" 2014 .
- [12]محاضرات الكيمياء الفيزيائية ،اعداد الاساتذة (أ.د ظافر تموين عجيل ،م.د.سندس هادي ميرزا ،أ.م.د .احمد محمد عباس ،م.د منى عبد الرسول كاظم)،كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم للمرحلة الثالثة ، 2020 .
- [13] أ.د حسن احمد شحاتة،د محمد فكري الهادي ،اساسيات الكيمياء الفيزيائية ، ص 29 ، 2002 .
- [14] " www. Marefa.org موسوعة المعرفة "
- [15] محمد فكري الهادي ،التفاعلات الكيميائية وقوانين ثوابت السرعة ، 2009، ص 13-15 .
- [16]محمد مجدي واصل ، اسس الكيمياء الحركية ، كلية العلوم - جامعة الازهر، ص (100-101).

[17] فارنجنن دانيالز , روبرت البرتى , الكيمياء الفيزيائية , القاهرة – نيويورك , 1968, ص (575-572).

[19] علي محمد الركابي ، الكيمياء الفيزيائية والضوئية ، 2012، ص (191-189)

مراجع بالغة الاجنبية

[10] Dr .Saliha BOURANENE ," Cours Cinétique Chimique pour la troisième année Licence" ,Génie des procédés , Université-Mohamed-Cherif-Messaadia-de-Souk-Ahrasf , p27-29 ,2015 .

[11]Mandeep dalal, chemical Dynamics , Maharshi Dayanand University 2018 ,p 122-126

[18] Robert T. Morrison and Robert N .Boyd ,Organic chemistry “Reaction Mechanisms” ,1992.

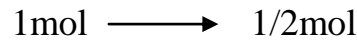
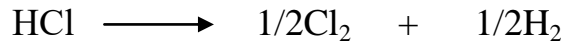
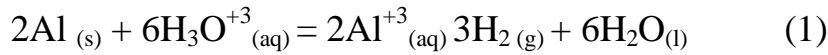
الفصل الرابع
الدراسة التطبيقية للتفاعلات
الكيميائية على تآكل الألمنيوم

1-IV- تطبيق الأول:

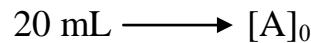
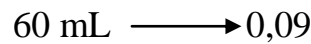
مع الألمنيوم وفق تفاعل تام $(Cl^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)})$ يتفاعل محلول حمض كلور الهيدروجين منتجا غاز ثنائي الهيدروجين وشوارد الألمنيوم (Al^{3+}) .

في اللحظة $t = 0$ ندخل عينة كتلتها $m = 0.810$ من حبيبات الألمنيوم في بالون (دورق) يحتوي على حجم $V = 60$ mL من محلول حمض كلور الهيدروجين تركيزه المولي $C = 0.180$ mol. نغلق البالون بسدادة مزدوجة بأنبوب انطلاق موصول بقياس غاز مدرج ومنكس في حوض مائي لجمع الغاز الناتج وقياس حجمه في لحظات مختلفة.

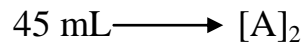
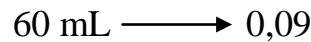
ننمذج التحول الكيميائي الحادث بالمعادلة الكيميائية التالية :



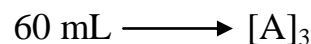
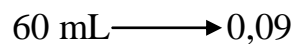
$$\alpha = \frac{0.5 \times 0.180}{1} = 0,09$$



$$[A]_0 = \frac{20 \times 0,09}{60} = 0,03$$



$$[A]_2 = \frac{45 \times 0,09}{60} = 0,07$$



$$[A]_3 = \frac{0,09 \times 60}{60} = 0,09$$

$$60 \text{ mL} \longrightarrow 0,09$$

$$75 \text{ mL} \longrightarrow [A]_4$$

$$[A]_4 = \frac{0,09 \times 75}{60} = 0,113$$

$$60 \text{ mL} \longrightarrow 0,09$$

$$80 \text{ mL} \longrightarrow [A]_5$$

$$[A]_5 = \frac{0,09 \times 80}{60} = 0,12$$

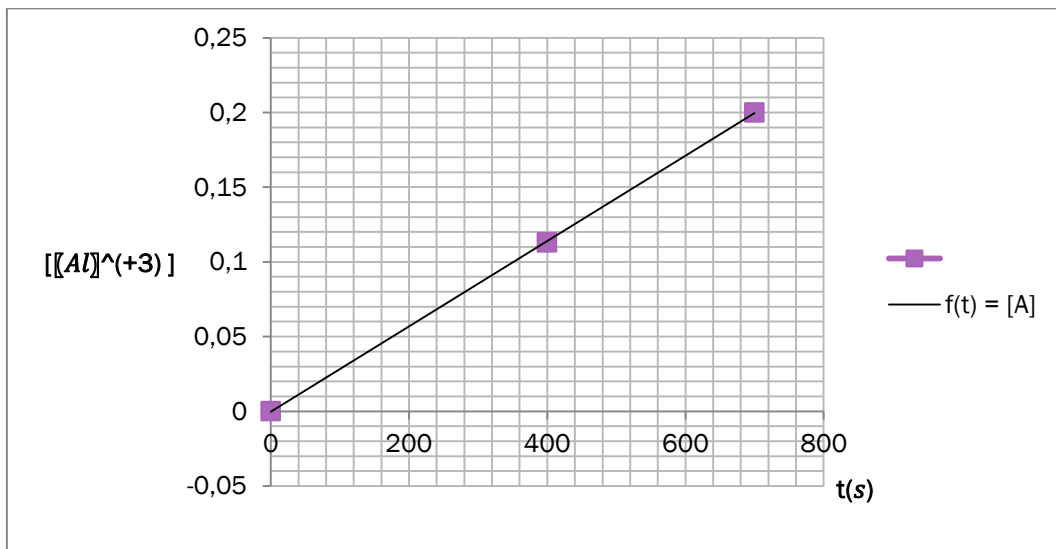
$$60 \text{ mL} \longrightarrow 0,09$$

$$100 \text{ mL} \longrightarrow [A]_6$$

الجدول رقم IV-1: متغيرات الحركية (التركيز، الزمن، ثابت السرعة)

t (s)	0	98	200	300	400	590	700
[Al ⁺³] mol/l	0	0.03	0.07	0.09	0.113	0.12	0.15
K mol.l ⁻¹ .S ⁻¹	/	0.00031	0.00035	0.0003	0.0003	0.00020	0.00021

$$\bar{K} = \sum \frac{K_i}{n} = 0.00027 \approx 0.0003$$



الشكل رقم IV-1: منحنى متغيرات التركيز بدلالة الزمن

بما ان $[Al^{+3}] = 0$ من النواتج حيث

نجد :

$$V = \frac{d[Al^{+3}]}{dt} = k [Al^{+3}]^n$$

$$V = \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{[Al^{+3}]}{[Al^{+3}]^n} = k \int_0^t dt$$

$$\int \frac{[Al^{+3}]_t^{-n+1}}{-n+1} = -kt$$

$$[Al^{+3}]_t^{-n+1} = (1-n)kt$$

بافتراض ان التفاعل من الرتبة صفر $n=0$:

$$[Al^{+3}]_t = kt$$

ومنه :

$$\frac{[Al^{+3}]_t}{t} = k$$

قيم ثابت السرعة شبه ثابتة معناه ان الفرضية صحيحة

ورتبة التفاعل هي 0

$$v = \frac{1}{a} \frac{d[Al^{+3}]}{dt} = k[A]^\alpha \quad (2)$$

$$v = \frac{1}{1} \frac{d[Al^{+3}]}{dt} = k[Al]^0$$

$$v = \frac{d[Al^{+3}]}{dt} = k[Al]^0$$

$$v = \frac{d[Al^{+3}]}{[Al^{+3}]^0} = kdt \quad (3)$$

$$d[Al^{+3}] = kdt$$

$$\int_{[Al]_0}^{[Al]} d[Al^{+3}] = k \int_{t=0}^t dt$$

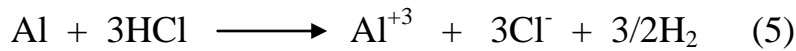
$$[Al^{+3}]_t - [Al^{+3}]_0 = kt$$

$$[Al^{+3}] = 0 \text{ حيث}$$

$$[Al^{+3}]_t = kt \quad (4)$$

وهذه هي العبارة الحركية .

2-IV- تطبيق الثاني :



- نحضر محلول HCl ذو تركيز 1M.
- نأخذ العينة وهي الألمنيوم ثم نقيس مساحتها وكتلتها ثم نغمسها في محلول HCl المحضر وبعد 10 دقائق نقوم بإخراجها ونقيس وزنها ونكرر العملية بالنسبة لباقي الأزمنة .

يمكننا حساب تركيز العينة في مختلفة الأزمنة كالتالي : [1]

$$C_i = \frac{\Delta m}{\frac{M}{V}}$$

$$M = 27 \text{g/mol} .$$

$$V = 50 \text{ ml} .$$

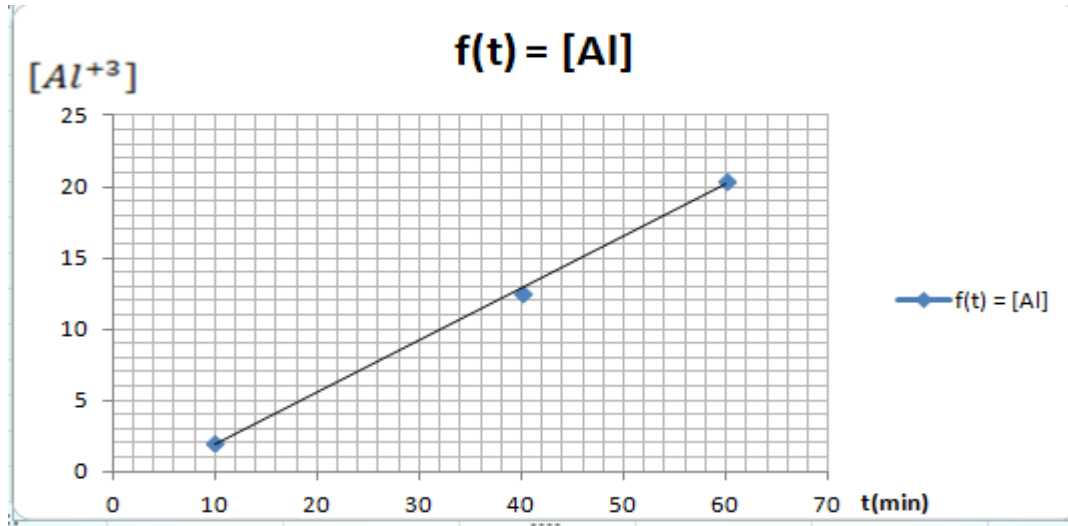
$$C_i = \frac{\Delta m}{0.54}$$

وبحساب التركيز في مختلف الأزمنة نجد :

الجدول رقم 2-IV: متغيرات (التركيز، الزمن ، ثابت السرعة)

t(min)	10	20	30	40	50	60
[Al] mol/l	2.037	3.518	11.111	12.592	12.777	20.370
$k(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0.204	0.176	0.370	0.315	0.255	0.339

$$\bar{K} = \sum \frac{K_i}{n} = 0.2765 \approx 0.3$$



الشكل رقم IV-2: منحنى متغيرات التركيز بدلالة الزمن

برهان علاقة ايجاد k

بما ان $[Al^{+3}] = 0$ من النواتج حيث

نجد :

$$V = \frac{d[Al^{+3}]}{dt} = k [Al^{+3}]^n$$

$$V = \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{[Al^{+3}]}{[Al^{+3}]^n} = k \int_0^t dt$$

$$\int \frac{[Al^{+3}]^{-n+1}}{-n+1} = -kt$$

$$[Al^{+3}]^{-n+1}_t = (1-n)kt$$

بافتراض ان التفاعل من الرتبة صفر $n=0$:

$$[Al^{+3}]_t = kt$$

ومنه :

$$\frac{[Al^{+3}]_t}{t} = k$$

وننتج العلاقة الحسابية هذه في الجدول اعلاه

ومن حساب الثابت k نقول ان نتائج الفرضية صحيحة والتفاعل من الرتبة صفر $n=0$.

$$v = \frac{1}{a} \frac{d[Al^{+3}]}{dt} = k[A]^{\alpha} \quad (6)$$

$$v = \frac{1}{1} \frac{d[Al^{+3}]}{dt} = k[Al]^0$$

$$v = \frac{d[Al^{+3}]}{dt} = k[Al]^0$$

$$v = \frac{d[Al^{+3}]}{[Al^{+3}]^0} = kdt \quad (7)$$

$$d[Al^{+3}] = kdt$$

$$\int_{[Al]_0}^{[Al]} d[Al^{+3}] = k \int_{t=0}^t dt$$

$$[Al^{+3}]_t - [Al^{+3}]_0 = kt$$

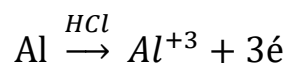
$$[Al^{+3}] = 0 \text{ حيث}$$

$$[Al^{+3}]_t = kt \quad (8)$$

وهذه هي العبارة الحركية .

التفسير:

رتبة التفاعل صفرية لوجود علاقة طردية بين التراكيز والزمن, تفسر بتحلل معدن الألمنيوم في وسط حمضي (HCl) وتشكل شوارد الألمنيوم حيث ان تناقص كتلة معدن الألمنيوم يتبعه تزايد في تركيز شوارد الألمنيوم حسب التفاعل التالي :



الخلاصة

وصلنا إلى نهاية البحث العلمي المتعلق بالدراسة الحركية للتفاعلات الكيميائية وتطبيقاتها على تآكل معدن الألمنيوم، وهو ما فضلنا اختياره من المواضيع الأخرى لما له من دور كبير في حياتنا اليومية وتم تحدث عنه بالتفصيل ولكي يكون محور اهتمام لدا الباحثون والباحثات في تعميم الدراسات في مثل هذه المواضيع .

ولقد قمنا بالتطرق إلى عموميات حول معدن الألمنيوم والدراسة الترموديناميكية له والدور المحوري للكيمياء الحركية في دراسة مثل هذه التفاعلات الكيميائية ،

كما انها ساهمت العديد من الدراسات السابقة في دراسة معدن الالمنيوم من خلال منع أو تقليل تآكله كالدراسة الحركية لتآكل الالمنيوم التي تعتمد على قياس معدل سرعة تآكل الالمنيوم بدلالة الزمن ,حيث يتم تحديد ثوابت هذه الدراسة من خلال التغير المادي للألمنيوم في ظل عدة عوامل مؤثرة كدرجة الحرارة والضغط والمحفزات ,والتي بدورها تلعب دورا فعلا في مثل هذه التفاعلات الكيميائية .

ولنتمين هذه الدراسة نقترح تعميم هذه الدراسة على مختلف المعادن التي تتعرض للتآكل في محاليل حامضية وقاعدية .

توصيات:

- تعميم الدراسة الحركية الكيميائية على تآكل المعادن (لمعرفة تراكيز شوارد المعادن بدلالة الزمن).
- التنبؤ بإستعمال المعادلة الحركية لتفاعل مقدار فقدان شوارد المعادن في اي زمن .
- دراسة مقارنة بين نتائج المعادلة الحركية لتفاعل والنتائج المتحصل عليها من (فقدان الوزن والطريقة الالكتروكيميائية والممانعة).

المراجع بالعربية :

- [1] عبد القادر بن منين ، étude de L'effect inhibitrice des extrais de plantes sur la corrosion de l'acier Cx52 اطروحة دكتوراه جامعة ورقلة ، (ص71) ، 2018.